MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • B. L. CLARKE-NEW YORK • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • E. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLET-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA- • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEYER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • G. W. MASON-ITHACA • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-MÜNCHEN • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • D. D. V. SLYKE-NEW YORK • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEHBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · J. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · J. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-MICHIGAN · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND I, DRITTES HEFT

MIT 13 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 9. JULI 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1937

Mikrochim. Acta

Das nächste, den Band I abschließende Heft, gelangt Anfang September zur Ausgabe.

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite abgedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

I. Band — Inhaltsverzeichnis — 3. Heft

Seite

Szebellédy, L., und **M. Ajtai.** Mikromaßanalytische Nitratbestimmung.. 255

Storfer, E. Ein neuer Thioharnstoffnachweis..... 260

Komarowsky, A. S., und **N. S. Poluektoff.** Über eine Farbreaktion auf Molybdän mit α-α′-Dipyridyl..... 264

Briscoe, H. V. A., and **Janet W. Matthews.** Investigation of Dangerous Dusts..... 266

Hecht, Friedrich. Beitrag zur Anwendung der Filterbecher in der quantitativen Mikroanalyse..... 284

Jirkovský, R. Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mittels Tüpfelreaktionen..... 287

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

Aus dem analytischen und pharmazeutisch-chemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter Universität Budapest, Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki.*

Mikromaßanalytische Nitratbestimmung.

Von

L. Szebellédy und M. Ajtai.

(Eingegangen am 23. Februar 1937.)

Wenn man ein in konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Nitrat mit schwefelsaurer Eisen(II)sulfatlösung versetzt, wird das Nitrat zu Nitrit reduziert, das sich mit der konzentrierten Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure vereinigt, während das Eisen(II)- zu Eisen(III)sulfat oxydiert wird:

$$2\,FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + HNO_2 + H_2O$$

$$HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H(NO)SO_4 + H_2O.$$

Sobald das Nitrat quantitativ zu Nitrit reduziert ist, reagiert der geringste Überschuß der Eisen(II)sulfatlösung mit der gebildeten Nitrosylschwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$2\,FeSO_4 + 2\;H(NO)SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2\,NO + H_2SO_4.$$

Der gebildete Eisen(III)NO-Komplex färbt die Flüssigkeit rosenrot.

Auf Grund dieser Reaktionen hatte der eine von uns[1] vor einigen Jahren ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Nitrate ausgearbeitet. Seinen Erfahrungen gemäß ist es am zweckmäßigsten, die Titration der Nitrate auf folgende Weise durchzuführen:

Eine höchstens 0,1 g Nitrat entsprechende Menge des gepulverten Salzes wird in einen 150 ccm fassenden Kolben eingewogen. Dann werden 10 bis 15 Tropfen destilliertes Wasser aus einer Tropfflasche daraufgetropft, damit das Salz durchfeuchtet wird, worauf es portionsweise mit 75 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Endlich wird 1 g Kaliumbicarbonat in die Flüssigkeit gestreut. Während der Gasentwicklung muß der Inhalt des Kolbens dauernd geschüttelt werden. Sobald die Gasentwicklung aufhört, wird die Meßlösung hinzugefügt. Es ist zweckmäßig, den Kolben nach Hinzufügen von je 5 ccm Meßlösung

[1] *L. Szebellédy*: Ztschr. analyt. Chem. **73**, 145 (1928).

und auch vor Beendigung der Titration abzukühlen. Die Flüssigkeit nimmt im Laufe der Titration nach und nach eine gelbgrüne Farbe an; die Umschlagsfarbe ist blaßrosa. Das Ende der Reaktion ist um so schärfer, je besser die zu untersuchende Lösung gekühlt ist. Die Feststellung der Umschlagsfarbe wird durch Benützung einer Vergleichslösung erleichtert. Zu diesem Zwecke wird eine ungefähr gleiche Menge des zu untersuchenden Salzes roh abgewogen und über den Endpunkt hinaus titriert; dann werden einige Körnchen Kaliumnitrat in die Flüssigkeit gestreut und der Kolben geschüttelt. Die so bereitete Lösung dient zur Farbvergleichung. Die verbrauchte Menge der Meßlösung muß für die Auswertung mit empirischen Korrektionen versehen werden:

Verbrauchte Meßlösung (1 ccm 0,0031 g NO_3) ccm	Korrektion mg NO_3
5	— 0,6
10	— 0,4
15	— 0,2
20	± 0,0
25	+ 0,2
30	+ 0,4

Die als Meßlösung verwendete schwefelsaure $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$-Lösung wird mit dem Gemisch von 1 Volumteil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Volumteilen Wasser bereitet. Der Titer der Meßlösung wird mit 0,1 g trockenem, reinem Kaliumnitrat gestellt. Es werden etwa 20 ccm Meßlösung für diese Menge verbraucht. Nachdem der gelöste Sauerstoff mit Kaliumbicarbonat aus der Meßlösung entfernt worden ist, soll die Lösung in Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt werden. Wenn die Lösung ohne Austreiben des gelösten Sauerstoffes aufbewahrt wird, muß ihr Titer häufiger bestimmt werden, da die stark saure $FeSO_4$-Lösung gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist.

Sulfat, Borat, Phosphat und Perchlorat stören die Bestimmung nicht. Chlorid und Bromid können mit einer Silbersulfatsuspension unschädlich gemacht werden.

Spätere Untersuchungen des einen von uns[1] ergaben, daß Alkali-, und Erdalkali-, sowie Aluminium-, Mangan-, Zink-, Antimon-, Arsen-, Silber- und Cadmiumsalze die Nitratbestimmung nicht oder nicht wesentlich stören. Blei-, Mercuri-, Wismut- und Bariumsalze geben in der zu untersuchenden Lösung einen weißen Niederschlag, weswegen man mit einer entsprechenden Vergleichsprobe arbeiten muß; ebenso muß in Gegenwart von Kupfer- und Nickelsalzen verfahren werden. Neben Kobalt- und Chromsalzen kann die Endreaktion nicht beobachtet werden. Mercurosalze müssen vorher oxydiert werden.

[1] *L. Szebellédy*: Ztschr. analyt. Chem. **74**, 231 (1928).

Bei der Anwendung der erläuterten Methode für Serienanalysen zeigen sich folgende Schwierigkeiten:

1. Wenn es sich um die Nitratbestimmung einer wäßrigen Lösung und nicht eines festen Salzes handelt, muß auf etwa 15 Tropfen eingedampft werden, da der Farbumschlag nur in verhältnismäßig konzentrierter Lösung scharf ist. Das Eindampfen der Lösung vor Beginn der Titration auf ein so kleines Volumen ist sehr zeitraubend, aber unerläßlich, weil ungefähr ein Drittel der Titrierlösung aus Wasser besteht und dadurch das Reaktionsgemisch bis zur äußersten Grenze verdünnt wird. Die $^1/_{10}$ n-schwefelsaure $FeSO_4$-Lösung muß aber mit einer mindestens 1 : 2 verdünnten Schwefelsäure hergestellt werden, da sich bei höherem Schwefelsäuregehalt das Eisen(II)sulfat allmählich abscheidet.

2. Während der Titration muß nach Verbrauch von je 5 ccm Titrierlösung das stark erwärmte Reaktionsgemisch gründlich abgekühlt werden, was umständlich und zeitraubend ist. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich infolge der Verdünnung der konzentrierten Schwefelsäure mit dem Wasser der Titrierlösung so stark.

3. Die verbrauchte Menge von Titrierlösung muß durch empirische Korrektionen berichtigt werden. Mit der nötigen Sorgfalt kann zwar so eine Genauigkeit von $\pm$ 0,1% erreicht werden, jedoch sind empirische Korrektionen immer nur ein Notbehelf. Die empirischen Korrektionen sind wahrscheinlich deshalb notwendig, weil die — übrigens sehr geringe — Menge von überschüssigem Eisen(II)sulfat, welche zur Bildung des Eisen(III)-NO-Komplexes, der das Ende der Reaktion anzeigt, nötig ist, davon abhängt, wie weit die konzentriert schwefelsaure Lösung durch die Titrierlösung verdünnt wird. Mit der Veränderung der Schwefelsäurekonzentration verändert sich nämlich die Stabilität des darin gelösten, locker gebundenen Eisen(III)-NO-Komplexes; je mehr Titrierlösung, die ja zu $^2/_3$ Volumteilen aus Wasser besteht, bei der Titration zugesetzt wird, desto niedriger wird die Schwefelsäurekonzentration der Lösung.

Die hier aufgezählten, in Serienanalysen bemerkbaren Mängel der Methode können dadurch behoben werden, daß man als Titrierlösung statt schwefelsaurer $^1/_{10}$ n-$FeSO_4$-Lösung eine schwefelsaure 1 n-$FeSO_4$-Lösung anwendet und aus einer 3 ccm fassenden Mikrobürette titriert. Nach der alten Vorschrift arbeitend verdünnte man die zu untersuchende konzentriert schwefelsaure Lösung bei einer Titration mit z. B. 30 ccm einer Titrierlösung mit etwa 20 ccm Wasser, während die äquivalente Menge 1 n-Titrierlösung nur 3 ccm beträgt und daher die konzentrierte Schwefelsäure der zu untersuchenden Lösung kaum verdünnt.

Daraus aber ergeben sich drei Vorteile. Erstens kann man aus 10 ccm der zu untersuchenden Lösung unmittelbar, ohne einzudampfen, titrieren. Die Titration kann in so verdünnter Schwefelsäure begonnen werden, da ja bei dem Originalverfahren am Ende der Titration ebenfalls diese Ver-

dünnung erreicht wurde und der Zusatz von 2 bis 3 ccm der 1 n-Titrierlösung kaum eine weitere Verdünnung bewirkt. Zweitens wird das Reaktionsgemisch, wenn es vor Beginn der Titration gekühlt wird, am Ende der Titration kaum mehr lauwarm, so daß die wiederholte Kühlung während der Titration entfällt. Drittens verschwinden auch die empirischen Korrektionen, da ja auch bei verschiedenem Verbrauch von Titrierlösung das Ende der Reaktion in einer Lösung von annähernd gleicher Schwefelsäurekonzentration eintritt, weil das Volumen der zugesetzten Titrierlösung gegenüber dem Volumen der zu untersuchenden Lösung sehr gering ist. Die Genauigkeit der ursprünglichen Methode bleibt dabei voll erhalten.

Auf Grund dieser Überlegungen empfehlen wir bei Serienanalysen zur maßanalytischen Bestimmung der Nitrate folgendes Verfahren:

0,05 bis 0,15 g des zu untersuchenden, gepulverten Nitrats oder eine höchstens 0,10 g Nitrat-Ion enthaltende Menge eines Salzgemisches werden in einen 150 ccm fassenden Kolben eingewogen und in 10 ccm Wasser gelöst. Wenn der Nitratgehalt einer wäßrigen Lösung bestimmt werden soll, wird soviel eingemessen, daß die Probe höchstens 0,1 g Nitrat-Ion enthält, und das Volumen möglichst genau auf 10 ccm ergänzt. Diese 10 ccm Lösung werden nun zunächst mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die erwärmte Lösung wird gekühlt. Dann wird langsam und portionenweise noch konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, bis insgesamt 40 ccm hinzugegeben wurden. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, bis sie lauwarm ist und es wird zwecks Austreiben des gelösten Luftsauerstoffes portionenweise 1 g Natriumbicarbonat hineingestreut; während der Gasentwicklung soll der schräg gestellte Kolben ständig geschüttelt werden. Wenn das Brausen der Flüssigkeit größtenteils aufgehört hat, läßt man die schwefelsaure 1 n-Eisen(II)sulfatlösung aus der Mikrobürette tropfenweise hinzufließen. Die Flüssigkeit färbt sich im Laufe der Titration allmählich gelblichgrün; die Umschlagsfarbe ist blaßrosa. Am Ende der Titration soll vor dem Ablesen genau 3 Minuten gewartet werden, um den durch das langsame Nachfließen der Meßlösung in der Mikrobürette bedingten Ablesefehler auszuschalten. Zur Beobachtung des Reaktionsendes wird eine Vergleichslösung bereitet, indem man eine ungefähr gleiche Menge roh einwägt und über den Endpunkt hinaus titriert, dann einige Körnchen Kaliumnitrat hineinstreut und den Kolben schüttelt.

Die als Meßlösung gebrauchte schwefelsaure 1 n-Ferrosulfatlösung wird bereitet, indem 28 g kristallines, gepulvertes Ferrosulfat mit dem gekühlten Gemisch von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 50 ccm Wasser geschüttelt werden und das Volumen der Lösung auf 100 ccm ergänzt wird. Zu der Bestimmung des Titers der Meßlösung wird Kaliumnitrat „pro analysi" gebraucht, welches in gepulvertem Zustand 24 Stun-

den lang in einem mit Schwefelsäure gefüllten Exsikkator gehalten wurde. Aus dem so vorbereiteten Salz werden Proben von 0,1 g abgewogen; diese Menge verbraucht ungefähr 2,0 ccm Meßlösung.

Die Versuchsergebnisse dieses Verfahrens zur maßanalytischen Bestimmung von Nitraten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle I.

KNO_3 eingewogen g	$FeSO_4$ verbraucht ccm (1 ccm — 0,0310 g NO_3)	KNO_3 gefunden g	Differenz g
	1,042	0,0527	+ 0,0002
0,0525	1,039	0,0525	± 0,0000
	1,035	0,0523	— 0,0002
	2,059	0,1041	+ 0,0002
0,1039	2,051	0,1037	— 0,0002
	2,055	0,1039	± 0,0000
	3,092	0,1563	— 0,0001
0,1564	3,092	0,1563	— 0,0001
	3,098	0,1566	+ 0,0002

Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß zwischen der eingewogenen Kaliumnitratmenge und der verbrauchten schwefelsauren 1 n-Ferrosulfatlösung ein streng linearer Zusammenhang besteht.

Zusammenfassung.

Die Mängel der bekannten Methode, Nitrate in stark schwefelsaurer Lösung mit $^1/_{10}$ n-Ferrosulfat zu titrieren, werden diskutiert. Es wird vorgeschlagen, an Stelle der $^1/_{10}$ n-Ferrosulfatlösung eine 1 normale Lösung zu verwenden und mit Mikrobüretten zu arbeiten, wodurch bei gleicher Genauigkeit die Mängel beseitigt werden, was durch Analysen belegt wird.

Summary.

The well-known method of titrating nitrates with $^1/_{10}$ n-ferrous sulphate in a strongly acid solution has some disadvantages which are discussed. It is proposed to substitute the 0,1 n-ferrous sulphate solution by a 1 n-solution delivered from a micro-burette. Thus the disadvantages are overcome without loss of accuracy. This is proved by analyses.

Résumé.

On discute les défauts du mode de titration des nitrates dans un liquide sulfurique très acide avec une solution de sulfate ferreux N/10. L'auteur propose d'employer une solution de sulfate ferreux 1 normale et des microburettes au lieu d'une solution de sulfate ferreux N/10; de cette manière la précision de l'analyse reste la même tout en évitant les défauts mentionnés. Comme preuve l'auteur cite les résultats de plusieurs analyses.

Aus den Forschungslaboratorien der Beckacite Kunstharzfabrik G. m. b. H., Wien.

Ein neuer Thioharnstoffnachweis.

Von

E. Storfer.

(Eingegangen am 25. Februar 1937.)

In einer früheren Mitteilung wurde an anderer Stelle[1] darauf hingewiesen, daß die Bildung des Trithioharnstoffcupro-ferricyanids

$$[CuThi_3]_3\,[Fe\,(CN)_6]\cdot 2\,H_2O$$

$$Thi\ (Thioharnstoff) = CS\,(NH_2)_2$$

zum empfindlichen Nachweis von Ferricyanid verwendet werden kann. Die leichte Bildung des Komplexsalzes aus seinen Komponenten ermöglicht aber auch den Nachweis von Kupfer sowie von Thioharnstoff.

Da es jedoch heute schon eine genügend große Zahl von äußerst empfindlichen mikrochemischen Nachweismöglichkeiten für Kupfer gibt,[2] so sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt, daß sich Kupfer in Mineralien, Legierungen und in Salzen, die das Metall als Cupro- oder Cupri-Ion sowie in der metallischen Form enthalten, vollkommen eindeutig nachweisen läßt. Man kocht die zu prüfende Substanz etwa eine Minute in einer wäßrigen Thioharnstofflösung und tüpfelt in bekannter Weise, indem man einen Tropfen der Lösung auf ein mit kalt gesättigter Kaliumferricyanidlösung getränktes Filterpapier aufbringt. Es ist unschwer möglich, 0,1 γ Cu und weniger durch Bildung eines bläulichen bis violetten Fleckes nachzuweisen.

Umgekehrt kann Thioharnstoff mit Hilfe dieser Reaktion nachgewiesen werden. Ein Vorteil für diesen Nachweis von Thioharnstoff als Trithioharnstoffcupro-ferricyanid besteht in der völligen Eindeutigkeit. Es können Mengen bis etwa 10 γ nachgewiesen werden. Obgleich diese Erfassungsgrenze bei weitem nicht an die Empfindlichkeit der von *Feigl* beschriebenen Jodazidreaktion[3] heranreicht, so ist sie dennoch von Wert,

[1] *E. Storfer*: Mikrochem. **17**, 170 (1935). — Vgl. auch Dissertation *E. Storfer*, Universität Wien 1932, sowie Monatsh. Chem. **65**, 21 (1934).

[2] Vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig, 1935.

[3] *F. Feigl*: loc. cit., S. 378.

da vielfach ein Bedürfnis besteht, für den Nachweis eines Stoffes mehrere Reaktionen von verschiedener Empfindlichkeit anwenden zu können.

Beispielsweise handelt es sich häufig darum, in einem sogenannten Kunstharz Thioharnstoff als Ausgangsmaterial nachzuweisen. Neben Thioharnstoff können auch Harnstoff, aromatische (Poly-)Sulfamide, Carbonsäureamide und Phenole, gegebenenfalls unter Verwendung von Füllstoffen verschiedenster Art, mit Formaldehyd zu künstlichen Harzen kondensiert werden. Die Anwesenheit von Thioharnstoff kann nun eindeutig und in einfacher Weise mit Hilfe der hier beschriebenen Reaktion nachgewiesen werden. Ist aber bloß eines der Ausgangsmaterialien nur durch geringe Mengen Thioharnstoff verunreinigt, so wird eine derartige Verunreinigung durch die zu beschreibende Untersuchungsmethode angenehmerweise nicht erfaßt, hingegen kann Thioharnstoff als Beimengung einwandfrei erkannt werden.

Um nun den Nachweis als Tüpfelreaktion auf Papier (Schleicher u. Schüll Filterpapier Nr. 604 oder 598 g) ausführen zu können, muß man eine neutrale, wäßrige Lösung der zu untersuchenden Probe herstellen.

Es wurde auch versucht, feste Harze, die sowohl aus Thioharnstoff allein, als auch unter Mitverwendung von Harnstoff hergestellt wurden, oder die neben Thioharnstoff auch andere Ausgangsstoffe enthielten, direkt anzutüpfeln, indem mit Kupferchlorür und etwas Wasser erhitzt und mit Ferricyankaliumlösung versetzt wurde. Leider führten derartige Versuche nicht zu positiven Resultaten.

Hingegen erwies sich in fast allen Fällen folgendes Verfahren als zweckmäßig: Die auf Thioharnstoff zu prüfende Substanz (fest oder flüssig, kristallin oder harzartig) wird einige (2 bis 4) Minuten mit Wasser in gelindem Sieden gehalten, mit wenig festem Kupferchlorür oder auch einem anderen Kupfersalz versetzt, eine weitere Minute gekocht und das klare Filtrat auf ein mit Kaliumferricyanid getränktes Papier gebracht. Diese Behandlung genügt in der Regel, wenn das Harz im wesentlichen aus Thioharnstoff hergestellt wurde, um eine für den hier beschriebenen Nachweis nötige Menge Thioharnstoff in Freiheit zu setzen. Der positive Ausfall der Probe zeigt die Anwesenheit von Thioharnstoff an. Wäßriger Alkohol oder Wasser-Azetongemische leisten an Stelle von Wasser manchmal bessere Dienste.

Will man jedoch Thioharnstoff in einem Harz nachweisen, in dem er nur in ganz untergeordneter Menge für den Aufbau diente, so empfiehlt es sich, einen „Aufschluß" vorzunehmen, indem man längere Zeit mit starker, wäßriger Alkalihydroxydlösung, die gegebenenfalls Alkohol oder Azeton enthält, erhitzt, wobei der gebundene Aldehyd (durch Zerstörung der Methylol- oder Methylengruppen) in Freiheit gesetzt wird. Die so erhaltene Lösung muß nun *sorgfältig* neutralisiert werden, da in alkalischer

Lösung das zu bildende Trithioharnstoffcuprochlorid sich unter Kupfersulfürbildung zersetzt.

Die Zersetzung des hochmolekularen Produktes, das auf Thioharnstoff zu prüfen ist, kann auch durch Kochen mit sirupöser Phosphorsäure erfolgen. Zu diesem Zwecke bringt man auf das fein pulverisierte Harz aus einer mit Kapillare versehenen Meßröhre *tropfenweise* soviel sirupöse Phosphorsäure, daß das Pulver gerade durchtränkt ist, und erhitzt mindestens eine Stunde auf etwa 100 bis 150°. Inzwischen stellt man an Hand einer Blindprobe fest, wieviel Alkali die zum Harz zugegebene Säuremenge zur Neutralisation braucht, neutralisiert die Probe und tüpfelt, nachdem man sich von der Neutralität überzeugt hat, wenn auch Phosphorsäure selbst mit Trithioharnstoffcuproverbindungen, bzw. deren Lösungen keine, die Reaktion störende spontane Fällung gibt.[1]

Es wurde auch versucht, mit Triäthanolamin aufzuschließen. Diese starke Base kann nämlich durch Eindampfen der Probe nach dem Aufschluß entfernt werden, so daß eine Neutralisation vor dem Tüpfeln entfiele. Leider ist aber diese Methode nicht in allen Fällen von Stoffkombinationen anwendbar, da nicht immer eine genügende Menge Thioharnstoff in Freiheit gesetzt wird.

Ausführung: Ein wäßriger Auszug oder das Filtrat eines in oben beschriebener Weise erhaltenen „Aufschlusses" der vorliegenden Probe wird mit einer Spatelspitze Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) etwa zwei bis vier Minuten in gelindem Sieden gehalten. Ein Tropfen der klaren Lösung (Absetzenlassen genügt in der Regel; Schwefeltrübung stört nicht) wird auf ein mit kalt gesättigter Kaliumferricyanidlösung getränktes Tüpfelpapier (Schleicher u. Schüll Nr. 604 oder 598 g) gebracht. Zeigt sich im Zentrum des Fleckes ein violetter bis blauer Farbton, so ist Thioharnstoff zugegen. Die Färbung ist nicht immer rein (bräunliche Töne), doch ist bei Abwesenheit von Thioharnstoff keine Spur eines violetten oder blauen Tones zu bemerken. Die kleinste, aber sehr deutlich nachweisbare Menge liegt bei etwa 10 γ. Handelt es sich nicht um *reine* Thioharnstoffharze, so verschlechtert sich die Empfindlichkeit bis um etwa eine Zehnerpotenz. Die relativ schlechte Erfaßbarkeit des Thioharnstoffes bei dieser Reaktion geht schon aus der großen stöchiometrisch notwendigen Thioharnstoffmenge der Formel

$$[CuThi_3]_3\,[Fe\,(CN)_6]\cdot 2\,H_2O$$

hervor.

Erfassungsgrenze: 10 γ.

Grenzkonzentration: 1 : 5000.

---

[1] Untersuchungen über die „Flockung" des Trithioharnstoffcuprochlorides aus seiner wäßrigen Lösung durch anorganische und organische Verbindungen, s. *E. Storfer*: Monatsh. Chem. **70**, 236 (1937).

Der hier angegebene Nachweis ist vollkommen eindeutig; dies beweisen Blindversuche, die mit Harnstoff, Thiokarbanilid, Sulfanilsäure, (Methyl)-benzol-mono- (oder di-)sulfamiden, aromatischen Carbonsäureamidosulfamiden sowohl in Substanz als auch in Form ihrer Formaldehydkondensationsprodukte angestellt wurden. Ferner wurden Phenol-Formaldehyd-, Anilin-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd-, Glycerin-Phthalsäureharze, sowie Acryl-, Vinyl- und Styrolpolymerisate mit und ohne Thioharnstoffzusätze untersucht. Stets konnte der Thioharnstoffgehalt eindeutig nachgewiesen werden. Kommt ein Produkt zur Untersuchung, das aus einem kernamidierten, aromatischen Ausgangsmaterial durch Einwirkung von Formaldehyd entstanden ist, so treten je nach dem p_H der Lösung gelbe bis rote Färbungen auf, die jedoch beim Erwärmen mit Kupferchlorür wieder verschwinden.

Zusammenfassung.

Die Reaktion zwischen Kupfersalzen und Thioharnstoff wird zum Nachweis des letzteren benützt und speziell auf die Untersuchung von Kunstharzen angewendet. Ein in manchen Fällen notwendiger „Aufschluß" des Analysenmaterials wird beschrieben. Die verhältnismäßig hohe Erfassungsgrenze von 10 γ wird bei der Entscheidung, ob Thioharnstoff als Beimengung oder Verunreinigung vorliegt, ausgewertet.

Summary.

The reaction between copper salts and thio-urea is used for the detection of the latter, especially for the analysis of synthetic resins. It is necessary, sometimes, to decompose the sample; this decomposition is described. Owing to the fact that the limit of identification is comparatively high (10 γ) it is possible to decide whether thio-urea is present as an admixture or a contamination.

Résumé.

La réaction des sels de cuivre avec la thio-urée est appliquée à déceler celle-ci et on l'emploie particulièrement à l'examen des résines artificielles. Il faut quelquefois, avant l'analyse, que l'on soumette la matière à une „désintégration", qui est décrite. La sensibilité limite de 10 γ — chiffre relativement élevé — est utilisée pour décider si la thio-urée est présente comme ingrédient ou comme impureté.

Aus dem Institut der seltenen Metalle, Odessa.

Über eine Farbreaktion auf Molybdän mit α-α′-Dipyridyl.

Von

A. S. Komarowsky und **N. S. Poluektoff.**

(Eingegangen am 2. März 1937.)

Die Fähigkeit des αα′-Dipyridyls (αα-Dip.), mit gewissen Metallsalzen Komplexverbindungen einzugehen, ist seit langem bekannt.[1] Unter diesen ist in analytischer Hinsicht ein komplexes Ion des zweiwertigen Eisens von der Formel $[Fe(\alpha\alpha\text{-Dip.})_3]^{\cdot\cdot}$ am interessantesten, denn es entsteht leicht durch Zusatz eines Eisen(II)salzes zu einer Lösung von αα′-Dipyridyl, ist intensiv rot gefärbt und seine Bildung kann zum Nachweis und zur Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen dienen.[2]

Eine Untersuchung über das Verhalten dieses Reagens gegenüber Metallionen hat gezeigt, daß αα′-Dipyridyl befähigt ist, auch mit Molybdän bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels farbige Verbindungen zu liefern. Wenn z. B. 2 bis 3 ccm Molybdatlösung mit einigen Tropfen 3%iger alkoholischer αα′-Dipyridyllösung und *nachher* mit 2 bis 3 Tropfen Zinn(II)chlorid versetzt werden, tritt eine intensiv rotviolette Färbung auf, die mit der Zeit verblaßt.

Aus dem Umstand, daß die Färbung nicht auftritt, wenn die Molybdatlösung zuerst mit Zinn(II)chlorid und erst dann mit αα′-Dipyridyl versetzt wird, schließen wir, daß die Bildung des Komplexes durch das Auftreten einer instabilen Zwischenstufe bei der Reduktion des Molybdäns [möglicherweise Mo(V)] bedingt ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß die farbige Lösung, die Molybdän, αα′-Dipyridyl und Zinn(II)chlorid enthält, beim Erwärmen entfärbt wird. In diesem Falle geht offenbar die Reduktion des Molybdäns bis zum niedrigsten Molybdänoxyd weiter, das mit αα′-Dipyridyl nicht reagiert. Die Färbung tritt ferner auch dann nicht auf, wenn die Azidität der Lösung zu hoch ist (etwa 4 bis 5 n-Salzsäure); in diesem Falle verläuft die Reduktion sehr schnell.

---

[1] *F. Blau*: Monatsh. Chem. **19**, 647 (1898). — *F. M. Jäger* und *T. A. van Dijk*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **227**, 273 (1936).

[2] *F. Feigl* und *H. Hamburg*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 7 (1931). — *F. Feigl, P. Krumholz* und *H. Hamburg*: Ztschr. analyt. Chem. **90**, 199 (1932).

Dieses Verhalten des $\alpha\alpha'$-Dipyridyls gegenüber Molybdat in Gegenwart von Zinn(II)chlorid kann (in Abwesenheit von Eisensalzen) zu einem empfindlichen Nachweis ausgewertet werden.

Ausführung: In einem Porzellanschälchen werden der neutralen oder schwach sauren Probelösung 2 Tropfen $\alpha\alpha'$-Dipyridyl und nachher ein Tropfen Zinn(II)chlorid zugesetzt. Bei Anwesenheit von Molybdän tritt eine mehr oder weniger intensive rotviolette Färbung, bei Anwesenheit größerer Mo-Mengen ein Niederschlag von der gleichen Farbe auf.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ Mo.

Grenzkonzentration: 1 : 100000.

Reagenzien: 3%ige Lösung von $\alpha\alpha'$-Dipyridyl in Alkohol, Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2$ in 20 ccm konz. HCl).

Diese Reaktion geben nicht Rhenium, Vanadium und Arsen (V); Wolframat stört infolge des durch die Reduktion gebildeten Wolframblaus. Störendes Wolframat kann durch Weinsäure in eine Komplexverbindung übergeführt werden, die mit Zinnchlorür nicht reagiert. Beim Versetzen eines Tropfens einer solchen Lösung mit 1 Tropfen 2 n-Weinsäure, 5 bis 6 Tropfen 3%iger alkoholischer $\alpha\alpha'$-Dipyridyllösung und 1 Tropfen Zinnchlorür sind noch 0,8 γ Molybdän in Anwesenheit der 550fachen Menge Wolfram nachweisbar.

Versuche, diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Molybdänmengen anzuwenden, sind im Gange.

Zusammenfassung.

Molybdat liefert mit $\alpha\alpha'$-Dipyridyl und dann mit Zinnchlorür versetzt, eine tief rotviolette Färbung, die zum Nachweis von Molybdän dienen kann. Diese Reaktion wird auf das Auftreten eines niedrigeren Molybdänoxyds im Verlaufe der Reduktion durch Zinnchlorür zurückgeführt. Die Störung dieses Nachweises durch Wolframat kann durch Komplexbildung mit Weinsäure behoben werden.

Summary.

By adding $\alpha\alpha'$-dipyridyl first, then stannous chloride, to a molybdate, one obtains a deep reddish-violet hue which may be useful for the detection of molybdenum. This reaction is supposed to be due to the fact that a lower oxide of molybdenum is formed, during the reduction with stannous chloride. Tungstates interfere with this test, a difficulty which can be overcome by formation of a complex with tartaric acid.

Résumé.

Si l'on additionne un molybdate de $\alpha\alpha'$-dipyridyle, ensuite de chlorure stanneux, on obtient une intense coloration violette-rougeâtre qui peut servir à la recherche du molybdène. Cette réaction peut être ramenée à la formation d'un oxyde inférieur du molybdène, au cours de la réduction par le chlorure stanneux. Le dérangement de cette réaction par la présence de tungstates peut être évité par la formation d'un complexe tartrique.

Imperial College of Science and Technology, London.

Investigation of Dangerous Dusts.

Methods for the Collection of Dust Samples for Analysis.[1]

By

H. V. A. Briscoe and **Janet W. Matthews.**

(Eingegangen am 1. März 1937.)

This work has been undertaken to investigate the causes of industrial diseases that are due to the inhalation of dangerous dusts, by the application and development of micro-technique for the examination of the chemical properties and composition of the dust solids.

The most deadly of these dust diseases is "silicosis"[2] and the allied "silicatosis"[3] and "asbestosis" which attacks workers handling siliceous material. These include gold miners, coal miners, tin miners, workers in flint grinding mills and in potteries; asbestos workers, sand blasters and others. There are a large number of unexplained facts available as to the incidence and development of silicosis and it is hoped that fresh light may be thrown on the matter by systematic examination of the actual dusts as breathed by the worker.

Emphasis is laid on this point because for many years it had been assumed that a mineral on being worked or handled would give rise to a dust of identical composition. Then *W. R. Jones*,[4] whose extremely valuable work on the presence of sericite in silicotic lungs inspired the present investigation, pointed out that the relative proportions of the chemical substances in the dust might differ greatly from their proportions in the original mineral.

At the very outset of our work we met the difficulty that none of the known means of sampling dusts was suited to the collection of the necessary samples. Even if they could collect a representative proportion of the dust, it was wetted or heated in the course of its isolation and therefore could not surely be taken to represent the dust as the worker breathed it. We needed a method capable of collecting a sample of the order of 50 mg. of the air-borne dust (which might involve the handling of 50 cbm. of air)

---

[1] Some of the matter described here has been presented before two meetings of the Institution of Mining and Metallurgy in London in 1934 and 1936; and before a meeting of the Microchemical Club in 1936.

[2] Known colloquially as "Miners phthisis" or "Potters rot".

[3] *Middleton*: "Industrial Pulmonary Diseases due to the inhalation of Dust", Lancet, July 4, 1 (1936) and July 11, 59 (1936).

[4] Silicotic Lungs: the minerals they contain. J. Hygiene 1934.

such that practically the whole of the solids present, including the very finest particles of the order of 0,1 μ in diameter, are collected and obtained without loss or alteration (by heating or solution) in a vessel suitable for removing samples for subsequent analytical operations.

The weight of material required obviously varies according to the complexity of the dust, the number of constituents to be determined and the properties to be investigated. Where the dust is found to consist of a single substance a sample of 5–10 mg. may be sufficient for the micro-analysis, but normally a sample of the order of 50 mg. is necessary for the determination of a number of constituents in a complex solid.

Among the well known methods of sampling dusts the konimeter method cannot collect any substantial quantity of the dust, even such small quantities as the few milligrams needed for our analyses being quite beyond its capacity. Other known devices, such as the *Greenburgh-Smith* impinger, largely used in the United States of America, or the *Frankland* sugar-tube, though they can collect large enough samples, are open to very serious objection because they involve the handling of a few milligrams of dust in relatively large volumes of aqueous liquids. Not only may quite serious solution effects thus occur, but the procedure leaves unsolved the problem of collecting the dust apart and dry for weighing or analysis. Moreover, the most extensive critical comparison of dust sampling methods we could find[1] cast strong suspicion on the quantitative efficiency of the known methods. When, as is the case, different methods used upon the same dust cloud give results differing among themselves by two or three hundred per cent. of the minimum value, the only line of safety is to assume that all are subject to very large errors.

Of the known methods, that which approached most nearly to fulfilling our requirements was the *Frankland* sugar-tube. If a soluble salt, e. g. potassium nitrate, be substituted for sugar as the filter medium (as is the practice of the Mining Research Laboratory of the University of Birmingham) some of the disadvantages of the method are minimised, but even so the chances of alteration by solution and by ignition of the filter paper (on which the residue must ultimately be collected) are considerable, as are the risks of contamination or change in the handling of a minute residue in relatively enormous bulks of solution.

While our immediate concern was with the silica and other relatively inert dust-producing materials, we felt that a really satisfactory method of sampling should be applicable to all types of dust, organic as well as inorganic, soluble as well as insoluble.

Considering the question, then, from the beginning and on general principles, we were impressed by the soundness of *filtration* as a general method for collecting weighable samples of dust. Its chief difficulty lay, evidently, in the separation afterwards of the sample from the filtering medium.

Combustion of the filter, which is involved, for example, in the use of paper or cloth for filtration, we deemed inadvisable because, even with dusts consisting largely of mineral matter, some chemical change in the sample might result (e. g. loss of water or carbonic acid or even alkali),

[1] *S. H. Katz*: United States Pb. Health Bulletin No. 144.

while with organic dusts such as those from flour, cane, wool, or the like, ignition would largely change or even destroy the sample. Moreover, even acid-washed, so-called 'ashless', paper gives a residue on ignition which is considerable in relation to a micro-analytical sample.

To separate the filter medium by *solution* is unsatisfactory for the reasons indicated above and also because such a method is necessarily inapplicable to dusts which are partially or wholly soluble.

We turned, therefore, to consider the other common means of separating solids, *sublimation*, and saw at once that by choosing as filtering media suitable volatile crystalline solids it should be possible to achieve our object.

It is desirable that the solid filter should evaporate off at some temperature below, say, 200° C. and among common substances of this type benzoic acid and naphthalene at once suggest themselves. It also seemed probable that the size and habit of the crystals of the solid would have a considerable bearing upon its efficiency as a filter, and, in particular, that a substance forming flat, platy crystals would, when closely packed, make a better filter than the granular crystals of sugar or potassium nitrate used in the "sugar-tube".

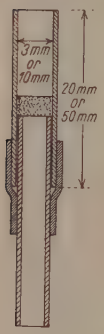

Fig. 1.

Preliminary experiments with benzoic acid speedily demonstrated that these assumptions were not ill-founded: the filters worked well. Pure benzoic acid, recrystallised from alcohol and deposited by filtration as a layer in a Gooch crucible or formed as a filter by compression in a glass tube, is capable of retaining very fine dust.

Benzoic acid is, however, unsuitable for the construction of filters as it has a marked corrosive effect on metal, while it is evidently preferable that the filter medium should be relatively inert.

Naphthalene was therefore tried. The commercial refined product contained a little non-volatile residue and its crystalline state was such that it made poor filters. The non-volatile residue could be reduced to 1 part in 30,000 by a single distillation in glass apparatus, while the crystal form could be improved by recrystallising the material from alcohol with rapid cooling, and a stock of naphthalene was thus prepared and kept in suspension in the mother liquor. The alcohol must, of course, be itself free from dust and non-volatile residue and for this reason is re-distilled before use. Compression of dry crystals of naphthalene did not yield satisfactory filter pads, so these were always made by pouring the sludge of naphthalene crystals in their mother liquor on to a porous support and there sucking them dry while slight mechanical pressure was applied to the surface. Small filters were made in glass tubes (Fig. 1) about 5 cm. long × 10 mm. bore, being supported on superimposed discs

of muslin and of 60-mesh stainless steel gauze resting on the end of an inner tube which was fitted to the outer tube by a rubber joint.

The larger filters were of the form shown in Fig. 2: where the inner brass tube *A* (40 mm. diam.) is a sliding fit in the outer brass tube *B* and carries soldered to the inner end a disc *C* of perforated zinc. In use a disc of 60-mesh stainless steel gauze is laid on the perforated plate, and over this a disc of fine pure cotton gauze (muslin) on which the filter of naphthalene is deposited. Such a filter will pass 1 to 2 cu. ft. of air per minute with a pressure drop across the filter of 6 to 12 cm. of mercury.

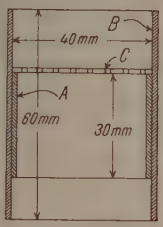

Fig. 2.

Naphthalene melts at 80° and has a considerable vapour pressure even below that temperature, so that it is easy to volatilize away even relatively large filter pads, especially under reduced pressure.

A number of experiments with freshly made naphthalene filters demonstrated their efficiency and convenience.

The following results were obtained using two 10 mm. glass tube filters in series on Banket quartz dust:

	1st filter.	2nd filter.
Weight of filter pad	0,23 g.	0,38 g.
Weight of dust collected	4,70 mg.	0,06 mg.

Whence the efficiency of collection is 98·8%.

Using two of the 40 mm. brass filters in series and passing 20 litres of the same dusty air through them in 3 minutes, we obtained the following data:

	1st filter.	2nd filter.
Weight of filter pad	2,50 g.	2,50 g.
Weight of dust collected	44,50 mg.	0,30 mg.

Whence the efficiency of collection is 99·3%.

Tests of the type described above with the *Owens* jet dust counter also showed that substantially the whole of the solid particles in a dusty atmosphere were retained by the filter, and a microscopic examination of our residues, kindly made for us by Dr. *W. R. Jones*, showed that the filters had retained a large proportion of particles 1 μ in size.

At this stage, through the courtesy of Dr. *E. L. Middleton*[1] we were able to submit several filters to be tested by Mr. *H. H. Watson* at Porton. Through various accidental delays, some weeks elapsed before he was able to use these filters and he then found them far from satisfactory. By this fortunate chance our attention was directed to a serious defect of naphthalene as a filter medium, arising apparently from its ready volatil-

[1] Of the Home Office, Factory Inspection Dept.

ity. Even at ordinary temperatures a bulk of naphthalene can undergo spontaneously a process of re-crystallisation by volatilization and re-condensation whereby, as is usual in such processes, the larger crystals grow at the expense of the smaller. Thus in a limited time a substantial change occurs in the crystalline state of the mass and a filter pad becomes progressively coarser in texture and mechanically weaker. A similar change can occur with naphthalene crystals suspended in alcohol, whereby the fine small tabular crystals of the original suspension become, in a week or two, too coarse to make satisfactory filters. We therefore sought another filter medium having the desirable characteristics of naphthalene and yet so much less volatile that it should not be liable to change on keeping.

Naphthalene filters possess, however, so many good properties, chiefly the inert nature of the filter material and the low temperature required for volatilisation, that for a number of purposes they are very useful, provided they are freshly made as described above or by grinding the dry crystals and packing with compression. Owing to the volatility of the naphthalene they are only suitable for the passage of small volumes of air (not exceeding 100—200 litres for the 40 mm. size). Their utility in collecting larger samples is therefore limited to the more dusty atmospheres containing 50 mg. or more per cbm., but even with very dilute dusts (1 mg. per cbm. or less) they give excellent samples for microscopic or petrographic examination and they are strongly recommended for this purpose. It is advisable to filter at a rate of 25 l./minute or less (40 mm. filters) as a more rapid flow tends to disrupt the filter bed.

Of other volatile solids likely to make good filters it seemed that anthracene was the most promising. It is a hydrocarbon, neutral and inert, melting at 220° and boiling at 360°, and yet, like naphthalene, it is sufficiently volatile for our purpose well below its melting point. The purest anthracene we could purchase gave an appreciable non-volatile residue. Its further purification was effected by distilling it from a large retort of Pyrex glass and then re-crystallising the distillate from re-distilled A. R. carbon tetrachloride. To obtain anthracene pure enough for the satisfactory collection of samples for microscopic examination these processes of purification must be repeated, preferably several times.

To secure a suitable size of crystal it is necessary with anthracene that the process of crystallisation should be very slow, and the filtered, hot, saturated solution in carbon tetrachloride was therefore cooled overnight in Dewar flasks.

Anthracene filters are best prepared by compressing the crystalline solid damped with a little of its saturated solution in carbon tetrachloride or benzene, and a design of filter has been adopted which facilitates this operation (Fig. 3). The filter tubes are thick-walled brass tubes *A*, turned

out at one end to form an internal flange on which the filter rests. These are made in quantity, of the standard size shown in Fig. 3. The tools used to form the filter pads (of which, of course, only one set is needed) are shown in Fig. 4. The plunger *B* is a good fit in *A*, which it fills exactly to the shoulder, and has a milled head to facilitate withdrawal. With this in place, a disc of stainless steel gauze, covered by a disc of linen gauze, is placed on the flange and the appropriate charge of anthracene (about 0·4 gm.) is filled in above them, moistened with 8 drops of the saturated solution, and smoothed over. An outer tube, *C*, having a bore exactly equal to the diameter of the filter pad, fits snugly over the upper end of *A*, and a plunger *D*, longer than *C* and a sliding fit inside it, loaded with a definite weight, serves to compress the anthracene in place. In order to prevent disturbance of the filter pad by the air currents set up in withdrawing *D*, the tube *C* is perforated at the shoulder. The production of filters in this way is a very quick and simple matter. Our practice is to allow about 15 seconds before compression, for evaporation of the solvent, and to compress with a weight of 1 kilogram.

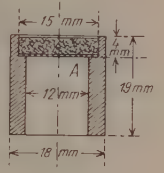

Fig. 3.

Filter pads so produced are about 4 mm. thick, weigh about 0·4 g. and have a resistance to air flow represented by a pressure drop of about 35 cm. mercury for a rate of about 0·2 cft. per minute. They are remarkably uniform. Thicker and more resistant filters can be made quite easily by using more anthracene or more pressure, or both. Thinner and less resistant pads are apt to be less efficient (see Table I), unless at very low rates, and eventually become too fragile to be satisfactory. The filters in use are quite serviceable provided they are not subjected to severe mechanical shock, and filters of large capacity can be prepared by increasing the diameter provided the supporting plate is rigid.

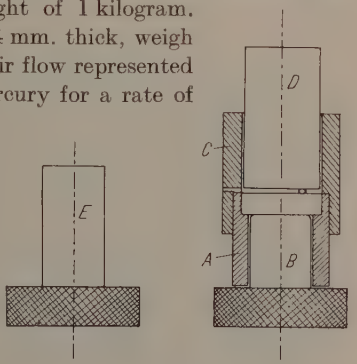

Fig. 4.

After the sample has been collected, the anthracene pad is transferred face down to a microscope slide or to a suitable small weighed vessel of glass, porcelain, or platinum, by pushing it out of the holder. With the filters shown in Fig. 1 this is effected with the glass or metal rod used to form the filters or with the supporting tube; while with the larger brass filter a special tool like *B* but longer (Fig. 4 *E*) is used. The gauze is lifted carefully from the back of the pad with forceps, and the support, carried on a light metal tray, is placed in a subliming oven consisting of a wide glass

tube (Fig. 5), carried in a copper heating block and kept at about 150° C., through which a current of filtered air is slowly drawn. The anthracene sublimes and condenses in the cooler part of the tube (whence it is recovered for use) and after about 3 hours the sample is free from anthracene and

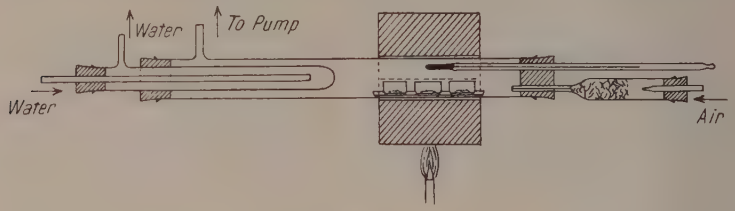

Fig. 5.

is removed, cooled, and examined or weighed. By using a slightly higher temperature, about 170–180° (when this is not objectionable) the sublimation time can be cut down to about one hour. Very small samples can be sublimed in the open, for example by heating on top of the copper block, if they are adequately protected from dust by a loose cover.

Table I. Tests of Efficiency of Filtration: Anthracene Filters.

Dust Used.	Volume of Air. cft.	Time of Sampling	Weight of dust. 1st. Filter mg.	Weight of dust. 2nd. Filter mg.	Percentage of total 1st. Filter	Percentage of total 2nd. Filter	Percentage of total 3rd. Filter
Filters 2 mm. thick, weight 0,2 g., compressed by 1 kg.							
Laboratory air and cigarette smoke	57	22 hrs.	3,075	0,05	98,15	1,6	0,25
Laboratory air.....	60	40 „	0,752	0,010	99,0	1,0	0,0
Disintegrated Banket.	0,7	6 min.	5,030	0,065	98,5	1,3	0,25
Ditto: less dense cloud	2,15	10 „	0,310	0,010	96,8	3,2	—
China clay, max. 10 μ.	0,5	4 „	23,00	3,0	88,0	13,0	trace
Filters 4 mm. thick, weight 0,4 g., compressed by 1 kg. All samples taken from air elutriator.							
China clay, maximum particle size 5 μ	1,0	10 min.	2,30	0,00	100	—	—
	1,3	10 „	3,19	0,02	99,4	0,6	—
	0,8	10 „	1,37	0,01	99,3	0,7	—
Red oxide of Iron, maximum particle size, 5–10 μ	0,62	15 „	1,59	0,01	99,7	0,6	—
	1,22	23 „	24,59	0,01	99,96	0,04	—
	2,20	42 „	1,50	0,02	98,7	1,3	—
	0,98	15 „	3,20	0,01	99,5	0,5	—
	1,56	14 „	55,05	0,03	99,95	0,05	—
Lampblack, 2 μ.....	0,5	8 „	11,02	0,00	100	0,0	—
Laboratory air.....	90	80 „	0,33	0,01	97	3	—

With regard to the trustworthiness of the method, three main questions immediately present themselves: (a) What proportion of the total incident

dust is retained by the filter? (b) Is it capable of retaining even the finest dusts? (c) Is the whole of this dust left behind when the filter is volatilized?

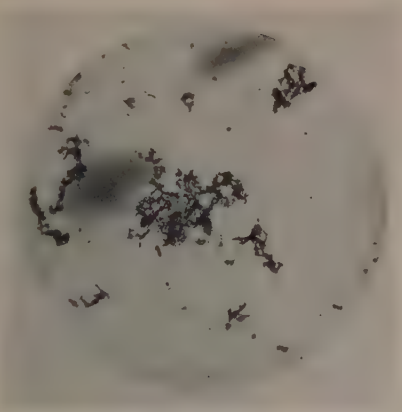

Fig. 6. Magn. 200 .

As in the preliminary work, the first two questions were answered in two ways: (i) by ascertaining the weight and nature of the dust stopped by a second or even a third filter placed behind the first and (ii) by observing the residual dust in the air which had passed our filter by means of the most sensitive and reliable method then available to us, the *Owens* jet dust-counter. The figures for (i) are given in Table I below, from which it is clear that when the thickness of the filter bed is 4 mm., over a range of volume of air passed varying from 0·5 cft. to 90 cft., for times that varied from 10 minutes to 80 hours and with weights of material collected varying from 1·5 to 50 mg. the efficiency was generally over 98 per cent. The fairly low rates of flow are due to the use of two filters in series. Small amounts of dust were generally collected in order to avoid any risk of the collected dust itself acting as the filter.

Fig. 7. Magn. 200 ×.

The fact that even the finest particles are retained at fairly slow rates of filtering has been tested by sucking through the filters a dehydrated ammonium chloride fog, in which the particle size is known to be about 0·1 μ. The filtered air on wetting gave no visible cloud, indicating that the retention, even of these very fine particles, was substantially complete. Filtered air examined with the *Owens* jet dust counter in no case showed any appreciable quantity of dust.

Further evidence of the retention of small particles is obtained by microscopic examination of the dust actually retained on the filters. Three photomicrographs (magn. 200 ×) are shown. One (Fig. 6), is dust

from laboratory air, and here, although the particles are aggregated, they are very small. Fig. 7, plate II, shows china clay in polarized light: a great many of the particles are about 1 μ in diameter, and a large number distinctly less than that. Fig. 8 shows Banket dust in polarized light, and is specially interesting because it contains a large number of obvious mineral particles which are about 0·5 μ or less.

Fig. 8. Magn. 200 .

It is clear therefore, that the filters can collect even very fine dust down to 0·1 μ and probably below that.

On the third point, as to whether the whole of the dust collected remained behind on sublimation, two lines of experiment have been followed. In one test the residues of dust obtained from certain filters were well mixed with anthracene and then the anthracene was sublimed off, and this process was repeated, weighing the dust each time. With 12 mg. of china clay the observed weights were identical; nothing was lost in weight by repeatedly stirring it up with anthracene and subliming off the volatile material. Allowing for the error of weighing ($\pm$ 0·003 mg.), the same thing was true for ferric oxide dust. The other line of experiment was to collect the anthracene from the sublimation tube, and see whether any dust could be found in it. A quantity of that anthracene was taken and compressed into a pad, and, without filtering, was pushed into a vessel and sublimed off. In the result there was no visible or weighable residue. These results are recorded in table II.

The anthracene filters are very well suited to the determination of combustible dust, such as organic matter in the atmosphere.

A variety of means may be adopted to produce the requisite current of dusty air through the filter. We have generally used a small hand air-pump of about 70 c. c. capacity per stroke. Such a pump may conveniently be calibrated by causing it to deliver its air under constant pressure to a Mariotte's bottle, and measuring the volume of water expelled. Care must, of course, be taken to ensure that the valves of the pump function perfectly. To secure average dust samples over a long period it is convenient to use a water-jet pump for relatively large volumes of air (as, for example in estimating the dust in ordinary "clean" air) or, for smaller rates of flow, to aspirate directly into a Mariotte's bottle.

Table II. Test for Loss of Dust during Sublimation.

Dust.		Actual weights (mg. excess over tare) of dish and dust before and after *mixing* with 0,4 g. of anthracene and subliming off.		
Nature.	Weight.	Original	Second	Third
China clay	12 mg.	5,790	5,790	5,790
Ferric Oxide, 0,5–2 μ	10 „	7,595	7,590	7,590

Test for Dust in Anthracene sublimed from Filters.

	Weight of Dish mg. excess over tare.	Gain. mg.
Original	0,275	—
After subliming 0,5 g. anthracene sublimate	0,275	0,000
After subliming a second 0,5 g. anthracene	0,280	0,005

For larger samples or more dilute dusts it is desirable to use a mechanically-operated pump, and we have mainly used an electrically driven *Lennox* blower, having a capacity of about 2·5 cft. of free air per minute. In this case the filter is attached to the pump suction and inflowing air is passed through a simple glass flow-gauge which is previously calibrated by running it at various rates of flow in series with a suitable gas-meter. The pressure drop through the filter is indicated by a mercury gauge in the line connecting the filter to the pump.

Further practical tests with the anthracene filters have shown that filters of larger area become too fragile to travel and, further, that the filters are unsuited for filtering at rapid rates owing to the high resistance of the filter pad. Within the range shewn in the experimental results the filters are excellent, and are especially convenient for obtaining samples at a low rate of sampling over a long period of time.

For dealing with low dust concentrations (1–2 mg./cbm.) in short times (2–3 hours) it was still necessary to devise a filter capable of operating at high rates of flow, of the order of 10–20 cbm. per hour. Such atmospheres are encountered in gold mines and tin mines where, though the dust is highly dangerous, its weight concentration is no greater than that normally found in houses, offices and laboratories.

A third type of filter has therefore been especially devised to suit these conditions and has been tested out both in the laboratory and in a mine with satisfactory results. Preliminary investigations shewed that where drilling is being done the atmosphere contains considerable amounts of mineral oil mist which is necessarily collected upon the filter with the dust and this oil forms a tarry solution with the filter pad and effectively

prevents that easy sublimation which is an essential feature of the use of anthracene filters.

It was therefore necessary to adopt an alternative method of separating the filter bed from the collecting dust by dissolving the bed in a suitable non-aqueous solvent and centrifuging out the dust from the solution.

In addition to the general requirements already indicated a filter for mine dust must fulfil the following conditions:

1. The filter must be capable of collecting a sample of the order of 50 mg. of dust from atmospheres containing as little as 1 mg. per cbm. in a sampling time of the order of 4 hours, since four hours is the normal length of a shift and alternation of processes, such as drilling and blasting render longer periods of sampling unreliable, at any rate near the working face. In special cases where larger samples are required it is of course possible to leave a filter running overnight, or for long periods in little used portions of the mine. The rate of flow implied by a sampling time of four hours is about 200 litres of air per minute.

2. Since the air-ejector is the most convenient means of obtaining a high rate of flow (because, evidently, it can be used in all mines where compressed air is available as a source of power) the filter must pass air at the required rate with a pressure drop across the filter not exceeding about 10 cm. of mercury.

3. For convenience in handling and transport the diameter of the filter should not be much greater than 5–10 cm.

4. The filter should collect as nearly as possible all dust present in the air including fine particles below 1 μ in diameter.

5. It must be possible to separate the sample completely from the filter without loss or change, i. e. without contact with aqueous fluids or heating above 50° C.

We are indebted to Professor *Brammall*[1] for pointing out that it is undesirable to heat the sample above 50° C. because if this is done certain hydrated minerals may undergo fundamental change by loss of water and become petrographically unrecognisable. This consideration, and the presence of mineral oil, ruled out the use of volatile filters, and it appeared that the best if not the only solution of our problem lay in the use of a filter bed of an organic substance soluble in suitable solvents such as alcohol or benzene, which could be obtained cheaply and in quantity in a high state of purity, and having such a crystalline form and texture that it would form a good filter bed. It seemed that the procedure of removing the filter bed from the support and then separating the filter from the dust by dissolving the former in a non-aqueous solvent might be both feasible

[1] Of the Geology Department, Royal School of Mines, London.

and permissible if the dust were separated from the resulting solution by centrifuging rather than by filtration.

After considering the properties of many hundreds of organic compounds, a limited number, about thirty, of those apparently most suitable were selected for more detailed examination. Among these only salicylic acid was found to stand out, owing to the form and nature of its crystals, as specially suited to form a satisfactory filter bed. Though practically insoluble in cold water, salicylic acid is very soluble in alcohol, giving a solution from which, as trials showed, even the finest dust could be completely separated in a few minutes by centrifuging in a machine (the "Angle" centrifuge) giving a centrifugal force of 3000–5000 times the force of gravity.

It was early recognised that a very effective filter was produced by blowing a relatively coarse crystalline dust, such as salicylic acid or β-naphthol or acenaphthene on to a suitable backing held in a filter-holder and subjected the while to strong suction. This results in a bed the filtering properties of which are excellent, since it retains the finest dust and is free from lines or spots of weakness. The reason for this, evidently, is that in the process of formation any areas of weakness originally present serve preferentially to admit a swifter stream of air under suction and so build up by deposition of further crystals until they become as resistant as the rest of the filter surface.

Various types of filter paper were investigated as a possible backing for such blown filters and it was found that among filter papers *Whatman*'s No. 1 gave the firmest support and also the least resistance to air flow. Further experiments showed, however, that firmly stretched linen as a backing was superior to any filter paper, and that a still better support was afforded by a fine stainless-steel wire gauze of about 140 meshes per linear inch.

The difficulty with blown filters, which for a time seemed insuperable, was that though highly efficient and perfectly stable while under suction they proved, when not under suction, to be readily disintegrated by relatively slight shocks, so that they would not travel, and we saw no simple means by which they could be formed under working conditions in the mine. At this point it was found that it was possible to construct a relatively strong cake of salicylic acid by crystallising it fairly quickly from a hot concentrated solution in alcohol. The procedure was to take a ring of suitable material (celluloid or vulcanized fibre would serve) of the depth and internal diameter required and close one side with a sheet of cellophane so as to form a shallow cell, which in our experiments was about 4 cm. in diameter and 3–4 mm. deep. Into this a solution of salicylic acid in about its own weight of alcohol was poured not and allowed to cool. The fineness of the resulting crystals and therefore the capacity

and retentivity of the filter could be varied at will by varying the concentration of the solution and the rate of cooling. A number of such filters capable of passing about 100 litres of air per minute survived undamaged after transit in England by post, and were so promising that it seemed worth while to give them a test in the mine. For this purpose we constructed a new set of filters, having, as we supposed, similar characteristics. Most of these failed in use by cracking under suction and thus, very fortunately, disclosed the fact that we were working much too near the limiting strength of the crystalline pad. Two of us[1] who observed these mine tests, were spurred by their failure to re-examine the possible use of pads of loose crystals carried upon a gauze support, and took down the mine several filters made by compressing salicylic acid crystals on a gauze base with a load of about 150 lb. Though these were each covered with a sheet of cellophane and carried with the greatest care it was found on unpacking them for use that the pads had disintegrated. Then, by a lucky chance, if was noticed that the filter pad could be satisfactorily reconstructed on the spot by merely rubbing over the cellophane with the fingers and so smoothing out the crystalline pad beneath. Thus it was discovered, quite accidentally, that the difficulties inherent in the transport of loose filter pads could be satisfactorily overcome and we could make use of their many excellent properties.

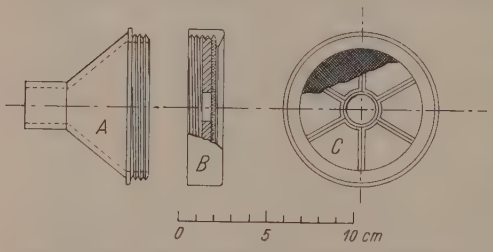

Fig. 9. *A* filter holder. *B* filter cell, sectioned to show gauzes and supporting ebonite grid. *C* face of filter cell, with gauze cut away to show plan of grid.

Since then, through the courtesy of our colleagues in the Royal School of Mines we have been able to make various experiments on these filters, using an ejector operated by the compressed air (60–75 lb. per sq. in.) available in the Bessemer Laboratory and a flowmeter kindly lent us by the South Metropolitan Gas Company.

Production and use of the filters. — The crystal pads are very easy to make and to use, and the form of holder found most convenient is shewn in Fig. 9.

This consists of a holder *A*, made of ebonite, adapted for connection to the air-ejector by means of a rubber sleeve. The cell *B*, as is shown in the figure, consists of a ring of ebonite which will screw on to the holder *A*. The support for the salicylic acid crystals is given by three gauze circles

[1] *H. V. A. Briscoe* and *P. L. Holt.*

of stainless steel; two 30 mesh gauzes with a 140 mesh gauze between. The coarse gauzes are essential to give rigidity to the support. The gauzes are kept firmly in place by means of the grid shewn in *C*, which is screwed in to *A* and is so designed as to make the gauze supports quite rigid.

The salicylic acid that has been used is commercial reagent (AR) material which has been passed, by shaking only, through a 40 mesh sieve to remove the small proportion of coarse crystals originally present. The powder thus obtained consisted of needle-shaped crystals (with a length 5–20 times the diameter) ranging in size approximately as follows: 1% over 1 mm. long; 20% 1·0–0·1 mm. long; 25% 0·1–0·01 mm. long; 55% 0·01 mm. and under. The mean crystal length is probably about 0·01 mm. = 10 μ. Finer crystals cause considerable reduction in flow and coarser crystals are not so retentive, though pads of coarse crystals may well be useful for collecting large samples for qualitative purposes. The sifted crystals are packed on the gauze up to the level of the rim (10 g. are required for a 7 cm. filter cell) giving a pad thickness of about 4 mm. The filter cell is then covered with a flat cellophane lid, and so protected it may be handled freely and sent, suitably packed, to any distance. On unpacking the filter cell the sampler will probably find that the crystals have shaken down to one side, but they can easily be shaken back over the whole surface and then pressed down by rubbing over the cellophane with the finger nail, taking care to press the pad well into the edge all round. Then the cell is fitted horizontally upon its support or funnel connected to the ejector inlet, the cellophane is stripped off and then, but not before, the suction is started. Once the suction is on, the filter can be run with its face vertical or even inverted without any risk of disturbing the bed. While under suction these loose filters are very stable.

When sampling is completed the filter should be turned again into the horizontal position before the suction is cut off. Then the filter cell is removed from its support, covered again with cellophane, and despatched to the laboratory for examination.

Laboratory treatment of filter pads. — At the laboratory the whole of the salicylic acid with the collected dust is transferred to a centrifuge tube. The size of the tube should be such that practically the whole of the salicylic acid can be extracted by a single treatment with alcohol: a 50 c. c. tube will serve for the extraction of a 10 g. pad, but larger tubes can, of course, be used if necessary.

Further extractions with absolute alcohol will remove any residual salicylic acid, and also mineral oil (which can be recovered from the solution if necessary) and a final extraction with ether ensures that on drying at 40°–50° C. the whole of the dust is obtained in a perfectly dry

and clean state. At this stage the total weight of the sample can be determined. Then, after the sample has been thoroughly mixed by stirring, a portion of about 0·5 mg. is transferred to a small capsule and handed over to the petrologist for examination.

To test the efficiency of this procedure, dusts of known complex mineralogical composition have been collected on salicylic acid filters, and microscopic samples obtained in the fashion described above handed to Professor *Brammall*. He reports that he finds them suitable for petrographic examination and is able to identify satisfactorily all the mineral species known to be present.

The methods of micro-chemical analysis applicable to these samples are essentially similar to the macro-methods, and will be dealt with more fully in subsequent communications, as the handling of survey samples affords experience of the methods most useful in this work.

Rate of flow and retentivity. — With filters of a given type and thickness the rate of flow of air obviously varies very nearly directly as the area. For the sake of simplicity we have worked throughout the preliminary experiments with a fixed size of filter holder having an overall diameter of 5·5 cm. and an effective diameter of filter surface of 4·3 cm.

The best thickness of pad is found to be 3–4 mm., which is about the same as the thickness of the anthracene pads formerly employed. To give this thickness on the 4·3 cm. circle requires about 3·2 g. of salicylic acid of the grading specified above. Such pads will pass about 120–160 litres per minute (250–350 cft. per hour) with a pressure drop across the filter of 11–13 cm. of mercury. The rate of flow is thus about 7·5–12 litres per minute per sq. cm. of filter area.

The ability of the filters to retain fine dust cannot be examined in the normal way by physical tests assessing the number and size of the particles passing the filter, as the finer particles of salicylic acid itself are carried away in the air stream from the back of the filter pad and would be counted as particles passing the filter. We have therefore examined the question by using a dust for which a highly sensitive microchemical test is available to detect and estimate the fraction passing the filter. The dust is copper tartrate, finely ground and air-elutriated to give a very fine cloud containing many particles which are 0·1–0·2 μ in diameter. Any material passing the filter is collected on a filter paper and subsequently estimated by means of the well-known rubeanic acid test for copper.[1] Numerous experiments of this kind have shown that the efficiency of collection of this very fine dust is high. In a typical test with copper tartrate dust, with a rate of flow of 60 litres per minute the collection of 100 mg. on a filter in one minute gave a penetration of 0·10 mg. and in collecting a further

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig, 1935. S. 173.

300 mg. over a period of 20 minutes a further 0·07 mg. was collected on a second filter paper. The average penetration was thus about 0·05 per cent.

Further experiments have shewn that the penetration, while appreciable at the beginning of a run, sinks to a negligible amount after a few minutes.

The larger type of holder as shewn in Fig. I which takes a charge of 10 g. of salicylic acid, has been used for the collection of dust in a typical tin mine, where wet drilling of granite was in progress.

The filters worked well and it was even found easy to change and recharge them in the mine without contamination. The data of sampling are given in Table III.

Table III. Sampling data with Salicylic Acid Filters.

Date	Filter type	Distance from working face (ft.)	Rate of flow cbm./hr.	Sampling time (hrs.)	Total volume of air passed (cbm.)	Wt. collected (mg.)	Dust concentration mg./cbm.
21. XII. 1936	Coarse	10	15,5	2,5	38,8	19	0,49
21. XII. 1936	Fine	20	4,2	2,5	10,5	7,6	0,73
22. XII. 1936	Coarse	10	19,2	2,5	48,0	158	3,3
22. XII. 1936	,,	20	15,8	2,75	43,4	89	2,1
22. XII. 1936	Fine	40	9,1	2,5	22,7	36	1,6
22. XII. 1936[1]	Coarse	145	ca. 10	2,5	25,0	103	4,1
23. XII. 1936	,,	20	17,8	1	17,8	16	0,9
23. XII. 1936[2]	,,	—	16,7	3,3	55,0	26	0,5
23. XII. 1936	,,	145	15,6	3	46,5	38	0,8
23. XII. 1936[1]	,,	145	15,4	2,1	32,4	105	3,3

Two grades of salicylic acid were tested: one (described as *Coarse* in Table III) of the grading described above, p. 279; the other (described as *Fine* in Table III) being the same material much more finely ground by rubbing (rather than shaking) it through the 30 mesh sieve. The "coarse" (i. e. normal) acid gave filters which on 7 cm. diameter passed 15–20 cbm. per hour. The "fine" acid gave under the same conditions a flow of only 4 to 9 cbm. per hour and was therefore little used.

To ascertain the rate of flow through the filters we used a calibrated flowmeter kindly lent us by the South Metropolitan Gas Company. This we had provided with an adaptor in the form of a cast aluminium funnel having a soft rubber edge whereby it could be fitted momentarily from time to any of the filters. Regular readings with this instrument throughout the run gave an adequate idea of the rate of flow on each filter and of the way in which this rate varied with the grading of the filter and the air pressure.

[1] This sample was run over blasting.

[2] Nearest drilling likely to affect sample estimated to be $^1/_4$ mile away.

It was found that a variation in flow occurred with variations of air pressure, but only to a small extent. In general, the flow while the drill was working was about 5% to 10% less than when the drill was shut off. By averaging readings over the shift a good idea could be obtained of the average flow and hence of the total volume of air from which a sample was obtained.

On examining the samples in the laboratory it was found that they had carried quite well. The process of extracting the salicylic acid with alcohol and ether and centrifuging out the dust went quite smoothly and quickly, and we thus obtained the dust samples dry, uncontaminated and apparently unaltered. Professor *Brammall* has examined specimens taken from these samples and reports that he finds them quite suitable in every way for his petrographic examination.

It seems, therefore, to be established by these tests that the salicylic acid filter, with the new design of filter holders, is a sound and serviceable method of collecting samples of mine dust.

Summary

Filters are described suitable for the collection of dust samples for microchemical analysis. These are of two types:

A, volatile solid filters, when the filter medium is removable by sublimation.

B, porous solid filters, with which the filter medium is removable by solution in a non-aqueous solution and separation of the dust by centrifuging.

Two materials are used for the filter type *A*: naphthalene and anthracene.

Naphthalene being readily volatile can only be used for the passage of relatively small volumes of air (of the order of 100 litres for filters of 40 mm diameter), and therefore for collection of samples from very dusty atmospheres. The small size naphthalene filters are suited for collection of samples for petrographic analysis from all types of atmospheres.

Anthracene is very resistant to flow and is only suitable for small filters (15 mm.) and small rates of flow, 0·2 cft./min. and therefore for slow collection of dust over long periods of time, or small samples from dusty atmospheres.

Crystalline solid filters using salicylic acid crystals are adapted for very rapid rates of filtering and for large filters. Filters 7 cm in diameter will allow a flow of air of 200 cft./minute.

All types of filters act as efficient filters within their special range of use.

The authors wish to thank Miss *P. M. Sanderson* and Mr. *P. L. Holt* who have collaborated in the latter portion of this work. They are indebted to the Institute of Chemistry for the Pedlar award (to *J. W. M.*) which has rendered this work possible.

Zusammenfassung

Es werden zwei Typen von Filtern beschrieben, die sich zum Sammeln von Staubproben für die Mikroanalyse eignen.

A. Flüchtige feste Filter (die Filtermasse wird durch Sublimation entfernt);

B. Poröse feste Filter (die Filtermasse wird durch Lösen in nicht wäßrigen Lösungsmitteln entfernt und vom Staub durch Zentrifugieren getrennt).

Für Filter vom Typ A werden zwei Materialien verwendet: Naphthalin und Anthracen.

Da Naphthalin leicht flüchtig ist, kann man nur verhältnismäßig geringe Luftmengen hindurchstreichen lassen (in der Größenordnung von 100 l für Filter von 40 mm Durchmesser), weshalb sich dieses Filtermaterial nur zur Probensammlung aus sehr staubigen Atmosphären eignet. Naphthalinfilter von kleinen Abmessungen eignen sich zur Sammlung von Proben für petrographische Analyse aus allen Atmosphärenarten.

Anthracen setzt dem Durchgang einen großen Widerstand entgegen und ist nur für kleine Filter (15 mm) und kleine Strömungsgeschwindigkeiten (0,2 Kubikfuß pro Minute) geeignet, demnach zur langsamen Staubsammlung während langer Zeiträume oder zur Gewinnung kleiner Proben aus staubigen Atmosphären.

Für sehr hohe Filtergeschwindigkeiten und große Filter sind kristallinische feste Filter zu verwenden, deren Schicht aus Salizylsäurekristallen besteht. Filter von 7 cm Durchmesser lassen einen Luftstrom von 200 Kubikfuß Luft pro Minute durch.

Jede der erwähnten Filtertypen erfüllt ihren Zweck in ihrem besonderen Anwendungsbereich in wirksamer Weise.

Résumé

Deux types de filtres par moyen desquels on peut recueillir des échantillons de poussière pour l'analyse microchimique, sont décrits:

A. Filtres solides volatiles (la masse filtrante peut être éloignée par sublimation).

B. Filtres solides poreux (la masse filtrante peut être éloignée en la dissolvant dans un liquide non-aqueux et en la séparant de la poussière, à l'aide d'une centrifuge).

Deux espèces de matériaux sont employées pour le filtre type A: Le naphthalène et l'anthracène. Vu que le naphthalène est très volatile, on ne peut l'employer que pour le passage de volumes d'air relativement petits (de 100 l environ, pour filtres à 40 mm de diamètre) et, par conséquent, pour recueillir des échantillons dans les atmosphères très poussièreuses. Les petits modèles des filtres à naphthalène sont aptes à recueillir, dans les tous les types d'atmosphères, des échantillons pour analyse pétrographique.

Comme l'anthracène est très refractaire au passage gazeux, il ne peut être utilisé que pour petits filtres (15 mm) et petites vitesses du courant gazeux (0,2 pieds cub./min.); par conséquent, on s'en sert pour recueillir la poussière lentement, pendant un long parcours de temps — ou bien, à recueillir de petits échantillons, dans les atmosphères poussièreuses.

On emploie convenablement, pour des vitesses de filtration très élevées et pour de grands filtres, une souche filtrante solide qui est composée de cristaux d'acide salicylique. Les filtres à 7 cm de diamètre font passer un courant de 200 pieds cub. d'air par min.

Chacun de ces types de filtres, dans les limites de son usage, permet une filtration efficace.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Beitrag zur Anwendung der Filterbecher in der quantitativen Mikroanalyse.

Von

F. Hecht.

(Eingegangen am 10. März 1937.)

Ein bekannter, durch die Einfachheit seiner Konstruktion und Vielseitigkeit seiner Verwendung ausgezeichneter Behelf der anorganischen Mikrogravimetrie ist der sogenannte Jenaer Mikrofilterbecher nach *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf*.[1] Er dient zur Fällung, Filtration und Wägung eines Niederschlages. Durch einige kleine Verbesserungen ist es nun möglich, den Bereich seiner Anwendbarkeit noch zu erweitern.

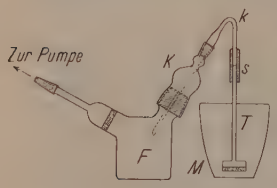

Abb. 1.

In einer früheren Arbeit[2] ist beschrieben worden, wie eine Lösung oder ein Filtrat in einen solchen Mikrofilterbecher übergesaugt werden kann. Zu diesem Zweck setzt man in den seitlichen Ansatztubus einen Gummistopfen ein, durch den eine spitzwinkelig gebogene Glaskapillare führt, an deren anderem Ende mittels eines dünnen Gummischlauches (*s* in Abb. 1) ein gewöhnliches *Emich*sches Tauchfilter von beliebiger Art (*T* in Abb. 1) angeschlossen wird. Befinden sich ein Niederschlag und die überstehende Lösung in einem Mikrobecher oder Mikrotiegel, so kann durch dieses Tauchfilter die Lösung vom Niederschlag getrennt und mit Hilfe der Kapillare in den Mikrofilterbecher übergesaugt werden. Die Verwendung eines Gummistopfens birgt nun eine gewisse Gefahr der Verunreinigung der Lösung durch kleinste Gummiteilchen sowie der Innenseite des Tubus durch anhaftende Gummimasse in sich. Zumindest bedarf es großer Vorsicht, um die absolute Sauberkeit der Lösung und des Filterbechers zu sichern. Benutzt man jedoch, wie Abb. 1 dies zeigt, einen

[1] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).
[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933).

Filterbecher (F) mit aufgeschliffener Kappe (K),[1] durch welche eine Kapillare zentral hindurchführt, die wieder mittels eines genau passenden Schliffes mit der spitzwinkelig gebogenen Kapillare (k)[2] verbunden ist, so fällt diese Gefahr der Verunreinigung fort. Nicht zu unterschätzen ist ferner die bequeme und schnelle Zusammensetzung des Filtriersystems aus seinen Bestandteilen mit Hilfe weniger Handgriffe.

Abb. 2 zeigt, wie mittels der Schliffkappe (K) die Verbindung zwischen zwei Filterbechern (F_1 und F_2) hergestellt werden kann, sodaß es möglich ist, aus dem Filterbecher F_1, der durch einen Schliff mit der Kappe K verbunden ist, das Filtrat eines in F_1 gefällten Niederschlages quantitativ in dem Filterbecher F_2 aufzufangen. Doch dürfen in diesem Falle die Sinterplatten beider Filterbecher nicht allzu dick sein, da sonst die Filtration nur sehr langsam vonstatten geht. In F_2 kann dann ein anderer Bestandteil der Lösung ausgefällt, filtriert und bestimmt werden. Ein Schliff am Ende der Filtrierkapillare (f) ermöglicht, eine weitere Glaskapillare (k) anzusetzen. Davon wurde beispielsweise bei einer Apparatur für die Mikrobestimmung des Antimons als Sulfid Gebrauch gemacht, in welchem Zusammenhang noch erwähnt sei, daß eine Verlängerung der durch die Kappe K hindurchführenden Kapillare weiter in das Innere des Filterbechers hinein das Einleiten von Gasen in die Lösung und somit vor allem Sulfidfällungen in einem Filterbecher gestattet. Darüber wird in einer kommenden Arbeit demnächst berichtet werden.

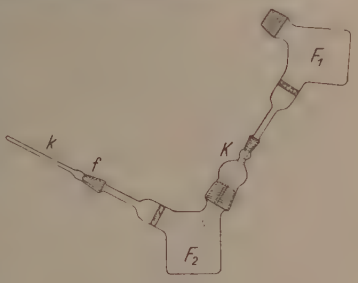

Abb. 2.

Die Jenaer Mikrofilterbecher werden von der Firma Schott u. Gen., Jena, hergestellt. Die Anbringung der Schliffe an den Filterbechern sowie die Anfertigung der Schliffkappen und -kapillaren wurde von der Firma P. Haack vorgenommen.[3]

Zusammenfassung.

Es werden einige konstruktive Neuerungen an den Mikrofilterbechern nach *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf* angegeben, die unter Benutzung von Schliffansatzstücken und -kapillaren ein einfaches Filtrieren aus beliebigen Mikrobechern oder -tiegeln in einen Filterbecher bzw. aus

[1] Zu diesem Zwecke muß der seitliche Ansatztubus des Filterbechers möglichst genau kreisrund sein.

[2] Schliffkappe und Kapillaren sind aus Jenaer Geräteglas hergestellt.

[3] Wien IX, Garelligasse 4; die Firma hat die in dieser Arbeit beschriebenen apparativen Neuerungen zum Musterschutz angemeldet.

einem Filterbecher in einen anderen ermöglichen. Die Einzelheiten sind aus den Abbildungen leicht ersichtlich.

Summary.

Several innovations applied to the construction of micro filter beakers following *F. Emich* and *E. Schwarz-Bergkampf*, are given. By the use of these modified vessels, and of ground nozzles and capillaries, filtrations can be carried out in a simple way, viz., from micro-beakers or crucibles whatsoever into a filter beaker, or from one filter beaker into another. Details may be found easily in the figures.

Résumé.

Quelques modifications récemment appliquées à la construction des microbéchers-filtres selon *F. Emich* et *E. Schwarz-Bergkampf*, ont été données. Par combinaison du nouveau dispositif avec des tubulures et des capillaires rodées, la filtration est simplifiée. On filtre d'un microbécher ou microcreuset quelconque dans un bécher-filtre, ou bien d'un bécher-filtre dans l'autre. Quant aux détails, ils ressortent aisément des figures représentées.

Aus dem Institut für anorganische analytische Chemie und Probierkunst an der Montanistischen Hochschule in Příbram, ČSR., Vorstand: Ing. *J. Šplíchal.*

Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mittels Tüpfelreaktionen.

Von

R. Jirkovský.

(Eingegangen am 22. April 1937.)

Die Feststellung der Gediegenheit von Probierkörnern, welche manchmal so klein sind, daß man sie kaum mit der Probierzange ergreifen kann, bereitet bei ausschließlicher Anwendung der klassischen Methoden der analytischen Chemie den Chemikern und Hüttenleuten bedeutende Schwierigkeiten. Auf normalem makroanalytischem Wege läßt sich gewöhnlich als Verunreinigung lediglich Blei feststellen, das während des Arbeitsganges in größerer Menge in das Probierkorn gelangt; andere Elemente müssen durch mühsame mikroanalytische Kristallfällungsmethoden nachgewiesen werden.

Auf Veranlassung von Prof. Ing. Dr. *J. Šplíchal* versuchte ich deshalb, zur Feststellung der Gediegenheit von Probierkörnern Tüpfelreaktionen nach *F. Feigl*[1] zu verwenden. Es ist begreiflich, daß so extrem empfindliche Reaktionen wie die der Tüpfelanalyse, sich vorzüglich zur Feststellung von Spuren der einzelnen Elemente in einem kleinen Probierkorn eignen. Die Methodik der Tüpfelreaktionen ist im Vergleich zu anderen qualitativen Mikromethoden nicht nur viel empfindlicher und spezifischer, sondern auch in der Handhabung einfacher. Sie bedarf keines Mikroskopes, denn sie überführt die gesuchten Elemente zumeist in farbige, charakteristische Verbindungen, die auch in minimaler Menge leicht wahrnehmbar sind.

Bei Feststellung der Gediegenheit des Probierkornes muß man immer den Überschuß von Silber (bzw. Gold) in der Lösung, sowie auch die Anwesenheit anderer Metalle berücksichtigen, die zwar zumeist in geringer Menge vorliegen, aber die Eindeutigkeit und Empfindlichkeit von Reaktionen beeinträchtigen können. Am besten wäre es, wenn für jedes Metall

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig. 1935.

eine eindeutige Spezialreaktion zur Verfügung stünde. Solche Reaktionen gibt es aber derzeit nur wenige und da die meisten nicht streng spezifisch sind, muß man etwa anwesende oder vermutete Metalle so zu maskieren versuchen, daß der Nachweis des gesuchten Elementes nicht gestört wird. Dann findet man selbstverständlich — angenommen es handle sich um die Analyse von silber- oder goldhaltigen Erzen — z. B. in einem Körnchen eines *Galenit*-Konzentrates Blei oder in einem Körnchen eines *Sphalerit*-Konzentrates Zink. Auf Grund der qualitativen Zusammensetzung des dem dokimastischen Aufschluß unterworfenen Erzes kann man vermuten, welche Metalle im Probierkörnchen als Verunreinigung zu erwarten sind und man kann dementsprechend den Gang der Analyse bzw. die Wahl der Nachweisreaktionen einrichten.

Zur Untersuchung von Probierkörnchen lösen wir diese in möglichst wenig Salpetersäure in einer kleinen Eprouvette und filtrieren durch ein Mikrofilter. Der unlösliche Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure und dann mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen. Die Waschflüssigkeit darf mit dem überaus empfindlichen Silberreagens nach *F. Feigl*, dem p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin,[1] keine Reaktion auf Silber geben. Der unlösliche Rückstand wird in Königswasser gelöst. Die Lösungen in Salpetersäure bzw. in Königswasser werden dann für die Spezialreaktionen auf die gesuchten Metalle verwendet.

Der geeignetste Bleinachweis ist die Reaktion nach *A. Trillat*[2] mit Tetramethyl-p-diamidodiphenylmethan. Sie wird durch die Anwesenheit von Schwermetallen (Ag, Cu, Ni, Zn, Cd, Sb), sofern diese durch Cyankali und Seignettesalz maskiert werden, nicht gestört; das Gleiche gilt für die Reaktion mit Dithizon (Diphenyl-Thiocarbazon) nach *H. Fischer*.[3] Die Reaktion mit Karminsäure nach *F. Pavelka*[4] versagt bei Anwesenheit von Kupfer, das übrigens in allen Körnern nachgewiesen wurde; auch die Benzidinreaktion nach *G. Denigès*[5] ist ungeeignet. *Blei* wurde in allen aus Galenit- oder Sphaleritkonzentraten gewonnenen Probierkörnern nachgewiesen.

Kupfer wurde in allen Körnern, und zwar durch die Benzoinoximreaktion nach *F. Feigl*[6] nachgewiesen. Ferner enthielten alle Körner *Eisen*, das durch die sehr charakteristische Färbung auf Ferrocyanidpapier festgestellt wurde.

In einigen Körnern wurde durch die Cinchonin-Kaliumjodidreaktion auch *Wismut* nach E. *Léger*[7] festgestellt und der Nachweis durch die

[1] *F. Feigl*: loc. cit. S. 144.
[2] Chem. Ztrbl. 1903 II 68, vgl. *Feigl*: loc. cit. S. 156.
[3] Ztschr. angew. Chem. **42**, 1025 (1929).
[4] Mikrochemie **7**, 301 (1929).
[5] Précis de Chimie analytique, 4. Aufl. Paris. 1913, S. 72.
[6] Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2032 (1923).
[7] Ztschr. analyt. Chem. **28**, 374 (1889).

Reaktion mit frisch bereitetem Stannit nach Maskierung des Kupfers und auch durch Anwendung der induzierten Reaktion mit Bleichlorid nach *Feigl-Krumholz*[1] bestätigt.

In den Körnern von Sphaleritkonzentraten wurde auch *Zink* gefunden.

Im unlöslichen Rückstand wurde sowohl mit Rhodamin B nach *E. Eegriwe*[2] als auch mit Phosphormolybdänsäure nach *F. Feigl-F. Neuber*[3] *Antimon* festgestellt.

Die Kakothelinreaktion nach *G. Gutzeit*[4] auf Zinn verlief negativ. *Gold* wurde festgestellt.

Die für die genannten Metalle angegebenen Tüpfelreaktionen haben sich bei vielfacher Überprüfung voll bewährt, so daß wir sie derzeit für die Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik ausschließlich verwenden.

Die vorstehenden Mitteilungen sollen zeigen, daß die Tüpfelanalyse auch bei der Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mit Vorteil angewendet werden kann.

Zusammenfassung.

Als Verunreinigung von Probierkörnern wurden mit Hilfe der Tüpfelreaktionen nach *F. Feigl* neben Gold und Silber folgende Metalle gefunden: Blei, Kupfer, Eisen, Antimon, Wismut und Zink. Voraussetzungen und Arbeitsgang werden angegeben.

Summary.

By means of spot tests following *F. Feigl* lead, copper, iron, antimony, bismuth, and zinc have been found as impurities of assaying grains, in the presence of gold and silver. Theoretical foundation and procedure are given.

Résumé.

A l'aide de la méthode des taches selon *F. Feigl* on trouva comme impuretés des graines d'épreuve outre l'or et l'argent les métaux suivants: le plomb, le cuivre, le fer, l'antimoine, le bismuth et le zinc. Les conditions ainsi que le mode d'examen sont indiqués.

---

[1] loc. cit. S. 163, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1138 (1929).
[2] Ztschr. analyt. Chem. **70**, 400. (1927).
[3] loc. cit. S. 184, vgl. Ztschr. analyt. Chem. **62**, 385 (1923).
[4] Helv. chim. Acta **12**, 720 (1929).

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien.

Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von mehrwertigen Alkoholen neben reduzierenden Aldosen (Monosacchariden), mit Berücksichtigung der Bestimmung von Perjodat und Jodat nebeneinander.

I. Mitteilung.

Von

F. Rappaport, I. Reifer und **H. Weinmann.**

(Eingegangen am 3. Mai 1937.)

Zur maßanalytischen Bestimmung von Alkoholen, wie Glycerin, Erythrit, Mannit usw. hat *L. Malaprade*[1] ein Verfahren angegeben, das darauf beruht, auf den Alkohol saure Perjodatlösung einwirken zu lassen und nach einiger Zeit den Überschuß an unverbrauchtem Perjodat zu ermitteln. Hierbei werden die Alkohole durch Perjodat oxydiert, unter Bildung von Jodat.

Will man nach der Angabe von *Malaprade* den Überschuß an Perjodat ermitteln, so ist man gezwungen, sowohl das überschüssige Perjodat als auch das nicht oxydierende inaktive Jodat zu titrieren, da bekanntlich die Reaktion mit Jodkali in saurer Lösung zur Reduktion beider Verbindungen zu freiem Jod führt:

$$JO'_4 + 7\,J' + 8\,H^{\cdot} = 4\,J_2 + 4\,H_2O \ldots\ldots\ldots \quad I$$

$$JO'_3 + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O \ldots\ldots\ldots \quad II.$$

Dadurch entsteht in saurer Lösung ein Ballast an freiem Jod aus der reduzierten Jodsäure, welche $^3/_4$ der gesamten Jodmenge entspricht und bei der Oxydation der Alkohole gänzlich inaktiv ist.

Das Verfahren von *Malaprade* ist in der Maßanalyse deshalb von Bedeutung, weil es auf einfache Art die Bestimmung des Perjodats neben Jodat gestattet; es wird zunächst in saurer Lösung die Summe Perjodat und Jodat bestimmt und in einer Parallelprobe das Perjodat durch überschüssigen Alkohol (z. B. Mannit) reduziert und hierauf sowohl die ent-

[1] *L. Malaprade*: Bull. Soc. chim. **69**, 325 (1926), **43**, 836 (1928). Vgl. auch *I. M. Kolthoff*, Maßanalyse II, Berlin. 1931, 413, 491.

standene als auch die vorhandene Jodsäure in saurer Lösung mit Jodkali zu Jod reduziert und mit Thiosulfat titriert.

Da, wie oben angeführt, die Alkohole von der Jodsäure nicht oxydiert werden, bemühten wir uns, eine Methode auszuarbeiten, mit welcher nur das Perjodat nicht aber das inaktive Jodat erfaßt wird. Es mußten also die Bedingungen gefunden werden, unter denen lediglich die Umsetzung I, nicht aber die Umsetzung II quantitativ verläuft.

Seit langem ist die Tatsache bekannt, daß Perjodsäure in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jodkali nur zu Jodsäure reduziert wird.[1] In der quantitativen Makroanalyse wird diese Methode mit Erfolg angewendet. In der Mikroanalyse machen sich dagegen die Alkalitätsschwankungen infolge des Überganges von Bicarbonat in Carbonat und der dadurch bedingten Hypojoditbildung störend bemerkbar.

Wir versuchten, eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration zu ermitteln, bei welcher die Reduktion von Perjodat zu Jodat quantitativ erfolgt und die Bildung von Hypojodit verhindert wird. Es war naheliegend, in neutralen Lösungen zu arbeiten; versucht man eine neutrale Perjodatlösung mit neutralem Jodkali zu reduzieren, so findet wohl eine Jodabscheidung statt, die Reaktion verläuft aber träge und die Lösung bläut andauernd nach. Die Reaktionsgleichung erklärt den nicht quantitativen Reduktionsverlauf:

$$JO_4' + 2\,J' + H_2O \rightleftharpoons JO_3' + J_2 + 2\,OH';$$

das freie Hydroxylion reagiert mit dem freien Jod unter Bildung von Hypojodid.

Fügt man aber zu einer neutralen Lösung von Perjodat einen Acetat-Essigsäurepuffer, bzw. sekundären Phosphat-Phosphorsäurepuffer hinzu, so daß ein p_H zwischen 4,4 und 7 resultiert, so geht die Reduktion des Perjodats zu Jodat quantitativ und augenblicklich vor sich. Außerhalb des angegebenen Pufferbereiches erhält man bei der Titration ansteigend zu hohen, bzw. abfallend zu niedrigen Thiosulfatverbrauch, wobei die unerwünschte Alkalität bzw. Azidität ein andauerndes Nachbläuen zur Folge hat. Wir verwendeten eine Perjodatlösung, von welcher 2 ccm rund 3 ccm $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung entsprachen (erhalten durch Auflösen von zirka 1,8 g KJO_4 in 1 l Wasser). Versetzt man nun 2 ccm dieser KJO_4-Lösung mit 5 ccm eines Puffergemisches, bestehend aus 12 g sekundärem Phosphat und 1,16 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm Wasser, bzw. mit 5 ccm eines Gemisches bestehend aus 0,58 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 12 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser, so werden bei der Titration nur 0,75 ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung verbraucht, entsprechend der Reduktion der Perjodsäure zu Jodat. Auch bei Gegenwart eines großen Überschusses an Jodat bzw. Bromat

[1] *E. Müller* und *O. Friedberger*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2655 (1902).

geht diese Reduktion der Perjodsäure vollkommen glatt vor sich. Liegen saure oder alkalische Lösungen von Perjodat-Jodat vor, so müssen diese vorerst neutralisiert und erst nachher, wie oben angegeben, gepuffert werden. In das gepufferte Gemisch wird ein Körnchen Jodkali eingetragen, die Lösung mit Stärke versetzt und mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Die verbrauchten a ccm $^1/_{100}$ n-Thiosulfat multipliziert mit dem Faktor 1,15 ergeben KJO_4 in Milligramm. Sodann wird die Lösung stark angesäuert und abermals mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung titriert. Von den bei der zweiten Titration ermittelten b ccm verbrauchten Thiosulfats werden die mit 3 multiplizierten bei der ersten Titration verbrauchten a ccm subtrahiert; diese Differenz multipliziert mit dem Faktor 0,3567 gibt Jodat in Milligramm an.

$$\text{mg } KJO_4 = \text{a ccm } {}^1/_{100} \text{ n-}Na_2S_2O_3 \cdot 1{,}15,$$

$$\text{mg } KJO_3 = (\text{b} - 3\,\text{a}) \text{ ccm } {}^1/_{100} \text{ n-}Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}3567.$$

Ausführung: Das Perjodat-Jodatgemisch wird vorerst neutralisiert. Zu diesem Zweck fügt man zu einer genau abgemessenen Menge der Lösung 3 Tropfen einer 15% $MgSO_4$-Lösung hinzu. Liegt eine alkalische Lösung vor, so scheidet sich sofort $Mg(OH)_2$ ab, welches durch tropfenweises Zufließenlassen von verdünnter Schwefelsäure eben zur Auflösung gebracht wird. Liegt eine saure Lösung vor, so wird bis zur beginnenden Trübung verdünnte Kalilauge zugetropft. Die nun neutrale Lösung wird mit 5 ccm Puffer, bestehend aus 0,5 ccm konzentrierter H_2SO_4 und 10 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser, versetzt, gut umgerührt und mit einem Körnchen Jodkali versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird unter Stärkezusatz mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung auf farblos titriert.

1. Die Bestimmung von Traubenzucker.

Nachdem wir die Bedingungen der Titration des „aktiven" Perjodates ermittelt hatten ($KJO_4 \rightarrow KJO_3$), untersuchten wir, ob sich 1. die von *Malaprade* angegebene Methode auch zur Mikrobestimmung der höherwertigen Alkohole eigne, 2. ob sich die von ihm angegebene Reaktionszeit von 2 bis 3 Stunden nicht wesentlich verkürzen ließe, 3. ob Zucker und Zuckerderivate (Dioxyaceton, Milchsäure, Ascorbinsäure) sich nach dieser Methode ebenfalls bestimmen ließen und 4. ob Eisen(III)- und Kupfer(II)salze reduzierende Zucker neben nicht reduzierenden Zuckern und höherwertigen Alkoholen bestimmbar sind.

Voraussetzung für diese Methode ist, daß die Werte, die bei der Bestimmung der reduzierenden Zucker nach einer der üblichen Methoden, z. B. *Hagedorn-Jensen*, erhalten werden, in einer bestimmten, konstanten und immer reproduzierbaren Relation zu den Zahlen stehen, die nach der Perjodatmethode ermittelt werden.

Zur Bestimmung von Traubenzucker wandten wir die Methode von *Akiji Fujita* und *Danzo Iwatake*[1] an und wie die Tabelle I zeigt,

[1] *F. Rappaport*: Mikrochemie des Blutes. Wien. 1935, S. 135.

stimmen die nach beiden Methoden ermittelten Werte vollkommen überein.

Prinzip der Methode: Die Zuckerlösung wird in saurer oder alkalischer Lösung mit Perjodat im Wasserbad oxydiert, wobei das Perjodat zu Jodat reduziert wird. Das überschüssige Perjodat wird nach dem Erkalten jodometrisch bestimmt: $JO_4' + 2\,J' + 2\,H^{\cdot} = JO_3' + J_2 + H_2O$.

Reagenzien: 1. Etwa 1 g KJO_4 kristallisiert, wird in etwa 800 ccm Wasser im 1000 ccm fassenden Meßkolben in der Hitze auf dem Wasserbad gelöst, abkühlen gelassen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2. 5%ige Schwefelsäure: 2,9 ccm konzentrierte H_2SO_4 (D = 1,84) werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt.

3. 1 n-Kaliumcarbonat: 6,9 g K_2CO_3 wasserfrei, puriss., werden in 100 ccm Wasser gelöst.

4. 12%ige sekundäre Kaliumphosphatlösung.

5. Puffergemisch für die Bestimmung in alkalischer Lösung: 3 g sekundäres und 2 g primäres Kaliumphosphat werden in Wasser aufgelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt.

6. Jodkali reinst.

7. 0,25%ige Stärkelösung.

8. Reagenzien zur Bestimmung des Zuckers nach *Fujita-Iwatake*.[1]

Ausführung: a) *In saurer Lösung.* In *Hagedorn-Jensen*-Eprouvetten werden genau abgemessene und wechselnde Mengen einer Zuckerlösung (etwa 150 mg/l) einpipettiert. Dazu — sowie in drei weitere Eprouvetten zur Ermittlung der Blindwerte — gibt man je 10 ccm saurer Perjodatlösung, bestehend aus 8 ccm Perjodat (Reagens 1) und 2 ccm 5%iger Schwefelsäure (Reagens 2). Dann werden die Proben 20 Minuten in einem kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man der Reihe nach zu jeder Probe 4 ccm der sekundären Kaliumphosphatlösung (Reagens 4) hinzu, mischt gut durch, setzt ein Körnchen Jodkali zu, mischt abermals und titriert mit $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung bis zum Auftreten strohgelber Färbung und dann nach Zufügen einiger Tropfen Stärkelösung auf farblos.

b) *In alkalischer Lösung.* In die Eprouvetten mit einpipettierten Zuckerlösungen und außerdem in drei weitere zur Ermittlung des Blindwertes, werden je 8 ccm des neutralen Perjodates und nachher je 2,5 ccm der Carbonatlösung (Reagens 3) zugesetzt. Dann werden die Proben auf eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 50° C gebracht. Nach dem Abkühlen werden in jedes Röhrchen 2 ccm der 5%igen Schwefelsäure und 2 ccm Puffer (Reagens 5) zugesetzt. Nun mischt man gut durch, trägt ein Körnchen Jodkali ein und titriert wie oben mit $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung. (An Stelle von 1 n-K_2CO_3 kann auch 1 n-NaOH verwendet werden: Die Lösung wird mit 1 ccm 1 n-NaOH alkalisch gemacht und

[1] *F. Rappaport*: loc. cit. S. 135.

nach dem Kochen mit 0,8 ccm der 5%igen Schwefelsäure neutralisiert und mit 2 ccm Puffergemisch [Reagens 5] gepuffert.)

Als Testmethode diente die Bestimmung des Zuckers, der auf der analytischen Waage eingewogen worden war, nach *Fujita-Iwatake*.

Tabelle I. Einwaage 151 mg Traubenzucker in 1 l Wasser.

ccm Traubenzuckerlösung	mg Zucker gefunden			mg Sollwert
	in alkalischer KJO_4-Lösung	in saurer KJO_4-Lösung	nach Fujita-Iwatake (Test)	
0,5	0,082	0,078	0,076	0,076
1	0,159	0,151	0,150	0,151
2	0,303	0,299	0,301	0,302
3	0,458	0,454	0,456	0,453
4	0,610	0,607	0,607	0,604
5	0,748	0,760	0,750	0,755
6	0,899	0,904	0,894	0,906
7	1,050	1,038	1,040	1,057

Berechnung: a) *In alkalischer Lösung.* Thiosulfatverbrauch des Leer-(Blind-)wertes weniger dem des Vollwertes mal 90 ergibt den Zuckergehalt in Milligrammprozent.

b) *In saurer Lösung.* Thiosulfatverbrauch des Leer(Blind-)wertes weniger dem des Vollwertes mal Faktor ergibt Milligrammprozent Zucker.

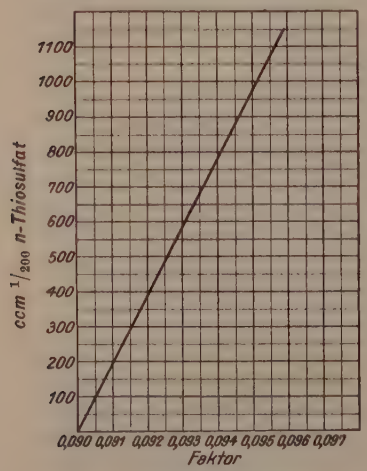

Abb. 1. Zur Ermittlung des Faktors zur Berechnung des Zuckers in mg.

In saurer Lösung steigt der Faktor kontinuierlich mit zunehmendem Zuckergehalt; er beträgt z. B. bei der Bestimmung von 1,5 mg Zucker 96,3. Aus dem Diagramm ist der jeweilige Faktor für die verbrauchten Kubikzentimeter der $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung abzulesen.

Es sei hier bemerkt, daß wir die Bestimmung in saurer Lösung bei unseren anderweitigen Untersuchungen (Blutzucker) vorziehen, und zwar deshalb, weil dabei Zeit gespart werden kann und die genaue Einhaltung der Temperatur überflüssig ist.

2. Die Bestimmung von Mannit.

Mannit kann wie Traubenzucker in saurer oder alkalischer Lösung nach der Perjodatmethode bestimmt werden. Reagenzien und Arbeitsgang sind dieselben wie bei Traubenzucker. Sowohl in saurer wie auch

in alkalischer Lösung wird die Mannitlösung 15 bis 20 Minuten im kochenden Wasserbad oxydiert. Der Faktor ist konstant und beträgt für $^1/_{200}$ n-Thiosulfat 0,094.

mg Mannit = Differenz der für den Leerwert minus der für den Vollwert verbrauchten ccm $^1/_{200}$n-Thiosulfatlösung · 0,094.

Tabelle II. Einwaage 100 mg Mannit in 1 l Wasser.

ccm Mannitlösung	mg Mannit gefunden in saurer KJO_4-Lösung	mg Mannit gefunden in alkalischer KJO_4-Lösung	mg Sollwert
1	0,097	0,107	0,1
2	0,202	0,205	0,2
3	0,296	0,301	0,3
4	0,395	0,400	0,4
5	0,498	0,502	0,5

Bestimmung von Traubenzucker und Mannit nebeneinander.

Prinzip: Die Bestimmung von Mannit und Traubenzucker nebeneinander beruht auf der Tatsache, daß mit Ferricyankali nur der Traubenzucker, mit Perjodat dagegen die Summe, also Traubenzucker und Mannit, erfaßt werden. Wird von der mit Perjodat ermittelten Summe der dem Traubenzuckergehalt entsprechende Verbrauch an $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung (ccm) subtrahiert und mit 0,094 multipliziert, so erhält man Milligramm Mannit.

Reagenzien: Wie bei Traubenzucker.

Ausführung: Es wurde eine Zuckerlösung bereitet, die im Liter rund 100 mg enthielt. Gleichzeitig wurde eine bestimmte Menge Mannit genau (auf der analytischen Waage) eingewogen, welche vorerst für einige Tage in einem evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Diese wurde in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst und davon zu einer bekannten Menge einer Traubenzuckerlösung wechselnde Quantitäten zugesetzt. Der Zucker wird nach der Methode von *Fujita-Iwatake* bestimmt. In Parallelproben, in welchen sich das gleiche Gemisch Traubenzucker-Mannit befand, wurde die Summe mittels der Perjodatmethode ermittelt: In *Hagedorn-Jensen*-Eprouvetten wurden 1, bzw. 2 ccm Zuckerlösung und 1 bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 bezw. 5 ccm einer Mannitlösung bekannter Konzentration einpipettiert. Die Proben, vermehrt um 3 Blindwerte, wurden mit 5 ccm der neutralen Perjodatlösung versetzt und mit

Tabelle III. Manniteinwaage 124 mg/l; Traubenzuckereinwaage 120 mg/l.

Traubenzucker			Mannit			Traubenzucker + Mannit	
ccm	mg gefunden	mg Sollwert	ccm	mg gefunden	mg Sollwert	mg gefunden	mg Sollwert
1	0,120	0,120	1	0,130	0,124	250	244
1	0,119	0,120	2	0,247	0,248	366	368
1	0,120	0,120	3	0,370	0,372	490	492
1	0,120	0,120	4	0,499	0,496	619	616
2	0,238	0,240	1	0,130	0,124	368	364
2	0,238	0,240	2	0,255	0,255	493	495
2	0,240	0,240	3	0,374	0,374	614	614

2 ccm 5%iger Schwefelsäure angesäuert. Sodann wurden die Proben 20 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen der Reihe nach mit 4 ccm der sekundären Kaliumphosphatlösung versetzt, gut durchgemischt, mit einem Körnchen Jodkali umgerührt und mit $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung nach Stärkezusatz auf farblos titriert.

Berechnung: Der Thiosulfatverbrauch, nach *Fujita-Iwatake* ermittelt (Leerwert minus Vollwert), mal 0,174 ergibt Milligramm Traubenzucker. Aus dem Thiosulfatverbrauch, der nach der Perjodatmethode ermittelt wird (Leerwert minus Vollwert), berechnet man den Mannitgehalt auf folgende Weise: Der Faktor für Mannit (Sorbit) beträgt für alle Konzentrationen gleichmäßig 0,094 pro ccm $^1/_{200}$ n-$Na_2S_2O_3$; die Umrechnungszahl für Traubenzucker schwankt unter den oben geschilderten Bedingungen zwischen 0,09 und 0,097, wie die Abbildung 2 zeigt. Um festzustellen, wieviel von dem verbrauchten Thiosulfat auf die im Analysengut vorhandene Traubenzuckermenge entfällt, muß aus dem Diagramm der Faktor abgelesen werden, welcher der nach *Fujita-Iwatake* ermittelten Traubenzuckermenge entspricht. Die Traubenzuckermenge in Milligramm dividiert durch den aus dem Diagramm abgelesenen Faktor gibt die für den Traubenzucker verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat an. Auf diese Weise wird also ermittelt, wieviel man von der bei der Perjodatmethode verbrauchten Thiosulfatmenge subtrahieren muß, um den dem Mannit (Sorbit usw.) entsprechenden Titrationswert (= ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfat) zu erhalten. Diese Differenz multipliziert mit dem Faktor 0,094 gibt den Gehalt des Analysengutes an Mannit an.

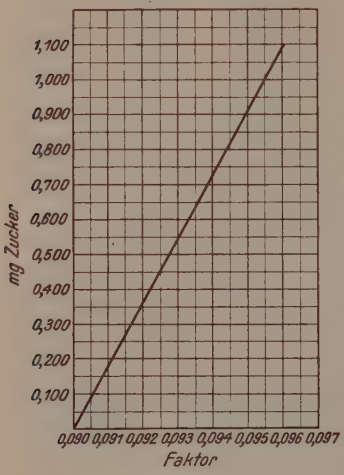

Abb. 2. Zur Berechnung der dem ermittelten Zucker entsprechenden ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfat.

Beispiel: Leerwert nach *Fujita-I.* . 2,00 ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung
Vollwert nach *Fujita-I.* . 1,20 „ $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung
Differenz ..... 0,80 „ $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung

Diese Differenz von 0,80 multipliziert mit 0,174 = 0,139 mg Traubenzucker.

Leerwert nach der Perjodatmethode 5,60 ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung
Vollwert „ „ „ 2,20 „ $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung
Differenz ..... 3,40 „ $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung

Faktor für 0,139 mg Traubenzucker = 0,0908 (siehe Diagramm II).

Dem Traubenzucker entsprechende Thiosulfatmenge = 0,139 : 0,0908 = 1,53 ccm.

Dem Mannit entsprechende Thiosulfatmenge 3,40—1,53 = 1, 87 ccm.

Mannitgehalt = 1,87 · 0,094 = 175,78 mg.

3. Bestimmung von Traubenzucker und Sorbit nebeneinander.

Die Bestimmung von Sorbit und von Sorbit neben Traubenzucker wird genau so ausgeführt wie die von Mannit bzw. von Mannit neben Traubenzucker, da sie auf demselben Prinzip beruht. Prinzip, Arbeitsgang und Berechnung sind völlig mit der Mannitbestimmung identisch. In der Tabelle IV sind die Werte von Sorbit in saurer und alkalischer Lösung, in der Tabelle V die von Sorbit neben Traubenzucker in saurer Lösung zusammengefaßt.

Tabelle IV. Sorbiteinwaage 107,6 mg in 1 l Wasser.

ccm Lösung	mg Sollwert	mg Sorbit gefunden in saurer Lösung	mg Sorbit gefunden in alkal. Lösung
1	0,107	0,105	0,107
2	0,215	0,213	0,219
3	0,323	0,320	0,322
4	0,430	0,425	0,430
5	0,538	0,535	0,539

Tabelle V. Sorbiteinwaage 107,6 mg in 1 l Wasser; Traubenzuckereinwaage 102 mg in 1 l Wasser.

Traubenzucker			Sorbit			Traubenzucker + Sorbit	
ccm Lösung	mg Sollwert	mg gefunden	ccm Lösung	mg Sollwert	mg gefunden	mg Sollwert	mg gefunden
1	0,102	0,100	2	0,215	0,217	0,317	0,317
1	0,102	0,102	4	0,430	0,428	0,532	0,530
2	0,204	0,204	2	0,215	0,216	0,419	0,420
2	0,204	0,201	4	0,430	0,431	0,634	0,634
5	0,510	0,510	2	0,215	0,220	0,725	0,730
5	0,510	0,508	4	0,430	0,437	0,940	0,945
5	0,510	0,508	6	0,645	0,652	1,155	1,160

4. Bestimmung von Galaktose.

Prinzip und *Arbeitsgang* sind identisch mit demjenigen der Bestimmung von Traubenzucker. Die Galaktose ist in saurer Lösung zu bestimmen, wobei die Proben (und „Leerwerte") für 20 Minuten ins kochende Wasserbad zu stellen sind. Verwendet wurde eine Lösung von 200 mg Galaktose in 1 l Wasser.

Tabelle VI. Einwaage 0,2 g Galaktose in 1 l Wasser.

ccm Lösung	mg Sollwert	mg gefunden	mg Differenz
1	100	100	± 0
2	200	199	— 1
3	300	299	— 1
4	400	498	— 2
6	600	595	— 5
8	800	790	— 10

Berechnung: ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfat (Leerwert—Vollwert) × 0,094 ergibt Milligramm Galaktose.

5. Bestimmung von Galaktose neben Sorbit oder Mannit.

Die Bestimmung von Galaktose neben Sorbit bzw. Mannit kann genau so durchgeführt werden wie die von Traubenzucker neben Sorbit bzw. Mannit. Mit der Perjodatmethode wird die Summe von Galaktose + + Sorbit (Mannit) bestimmt, wobei die Galaktose in einer Parallelprobe nach der Ferricyankalimethode von *Hagedorn-Jensen*[1] ermittelt wird.

Berechnung: Die Differenz der Zuckerwerte der Leerwert- und Vollwertbestimmung in der Tabelle nach *Hagedorn-Jensen* abgelesen, ergibt Milligramm Glukose, mg Galaktose = mg Glukose × 0,8.

Nach der Perjodatmethode verbrauchte ccm $^1/_{200}$ n-Thiosulfat (Leerwert—Vollwert) × 0,94 ergibt mg Sorbit (Mannit) + Galaktose. mg Sorbit (Mannit) = mg Sorbit (Mannit) + Galaktose — mg Galaktose.

Zusammenfassung.

1. Es wurde festgestellt, daß Perjodat und Jodat nebeneinander in einer Probe bestimmt werden können; das bei p_H 4,4 — 7 in Gegenwart von Kaliumjodid ausgeschiedene Jod entspricht dem Perjodat. Nach Ansäuern wird das Jod aus dem vorhandenen und gebildeten Jodat mit Jodkali ausgeschieden und mit Thiosulfat titriert.

2. Es wurde festgestellt, daß Glukose mittels der Perjodatmethode sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung bestimmt werden kann. Da die Titration in gepufferter Lösung vor sich geht, wird nur das aktive Jod ausgeschieden, während das Jod aus der Jodsäure mit Jodkali nicht ausgeschieden wird.

3. Unter den oben geschilderten Bedingungen können auch Sorbit und Mannit bestimmt werden (Wegfall von Ballast an inaktivem Jod).

4. Es wurde Sorbit (Mannit) neben Traubenzucker bestimmt, wobei der Traubenzucker nach *Fujita-Iwatake*, die Summe (Sorbit + Traubenzucker) nach der Perjodatmethode ermittelt wurde.

5. Ebenso wie Traubenzucker kann auch Galaktose bestimmt werden; die Oxydation ist dabei in saurer Lösung auszuführen.

6. Die Bestimmung von Galaktose neben Sorbit (Mannit) wird ebenso ausgeführt wie die von Traubenzucker neben Sorbit (Mannit).

Summary.

1. It has been established that periodate and iodate can be determined in one and the same sample containing both of them. The iodine set free at a p_H-range of 4,4—7 and in the presence of potassium iodide corresponds to the periodate present. After acidulation, the iodine corresponding to the

[1] *F. Rappaport*: loc. cit. S. 135 und 148.

iodate both pre-existent and formed, is set free by means of potassium iodide and titrated with thiosulphate.

2. It has been established that glucose may be determined, in acid and in alkaline solution as well, by means of the periodate method. The titration being performed in buffered solution the active iodine only is set free. On the other hand, the iodine originating from the iodic acid is not liberated by the potassium iodide.

3. Sorbite and mannite also can be determined under the conditions described above owing to the fact that any encumbrance caused by inactive iodine is avoided.

4. Sorbite (mannite) was determined in the presence of glucose, viz., this latter being determined following *Fujita-Iwatake*, the sum (sorbite + glucose) by means of the periodate method.

5. Galactose can be determined in the same way as glucose but the oxidation must be effected in acid solution.

6. The determination of galactose in the presence of sorbite (mannite) is performed in the same way as the determination of glucose in the presence of sorbite (mannite).

Résumé.

1. L'auteur trouve qu'il est possible de doser, séparément, le per-iodate à côté du iodate contenus dans la même solution; le iode, dégagé à un p_H de 4,4—7 en présence d'iodure de potassium, correspond au per-iodate. Après l'acidification le iode est dégagé du iodate déjà présent ainsi que de celui nouvellement formé avec du iodure de potassium. Puis il est titré avec du thiosulfate.

2. L'auteur trouve que la glucose peut être dosée avec du per-iodate en milieu acide ainsi qu'alcalin. Comme la titration se fait en solution tamponnée, le iode actif seul est dégagé tandis que le iode de l'acide iodique n'est point dégagé par le iodure de potasse.

3. Le sorbite et le mannite peuvent être dosés de même façon (supprimation du iode inactif).

4. Le sorbite (mannite) ainsi que la glucose furent dosés dans la même solution. La glucose fut déterminée selon la méthode de *Fujita-Iwatake*, la somme (sorbite + glucose) fut trouvée en titrant avec du per-iodate.

5. La galactose est dosée de même manière que la glucose; l'oxydation doit avoir lieu en milieu acide.

6. Le dosage de la galactose à côté du sorbite (mannite) est exécuté de même façon que celui de la glucose à côté du sorbite (mannite).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Alimarin, *I. P.* und *Zverev*, *V. S.* (All-Union Scientific Research Inst. of Economic Mineralogy, Moscow): A modification of colorimetric determination of silicic acid in the presence of iron, phosphorus and fluorine. Mikrochemie **22**, 89 (1937).

Badoche, *M.* (Lab. de Chimie organique, Collège de France, Paris): Recherches de petites quantités d'oxyde azoteux et d'oxyde de carbone mélangés à l'oxygène. — Application de la méthode au dosage de ces substances dans les gaz de combustion de matières azotées. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 232 (1937).

Benedetti-Pichler, *A. A.* und *Spikes*, *W. F.* (Chem. Laboratories of the Washington Square College, New York Univ., New York): A note on confirmatory tests for beryllium and gallium. Mikrochemie **21**, 268 (1937).

Blacet, *Fr. E.* und *Volman*, *D. H.* (Univ. of California at Los Angeles, Calif.): The microanalysis of gases. IV. Nitrous oxide and methane. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 44 (1937).

Denigès, *G.* (vorgelegt von *A. Desgrez*): Réactions d'identité, d'ordre microchimique, du tellure. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1256 (1937).

Doering, Dr. phil. nat. *H.* (Univ.-Kinderklinik Freiburg i. B.): Zur titrimetrischen Bestimmung kleinster Brommengen bei Gegenwart von Chloriden. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 255 (1937).

---

[1] 2. März 1937 bis 15. Mai 1937 (I. Teil).

[2] *Durchgesehen werden:* Mikrochem.; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem. Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim.. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc.chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Dubský, J. V. und *Hrdlička, M.* (Inst. f. anal. Chem. d. naturw. Fak. der Masaryk-Univ., Brno): Mikronachweis von Aluminium, Magnesium und Zink mit 1-Amino-anthrachinon-2-karbonsäure. Mikrochemie **22**, 116 (1937).

Dubský, J. V., Hrdlička, M. und *Šoukal, Vl.* (ebenda): Bildung schwer löslicher Stoffe in der Mikroanalyse. Mikrochemie **22**, 119 (1937).

Eddy, C. W. und *De Eds, F.* (Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Dept. of Agric., at the Dept. of Pharmacology, Stanford Univ. School of Medicine, San Francisco, Calif.): A photoelectric method for the determination of phosphorus. Ind. engin Chem., Analyt. Ed. **9**, 12 (1937).

Eegriwe, E. (Riga, Lettland, Analyt. Lab. der Univ.): Zum Nachweis von Aluminium mittels Eriochromcyanins R. Ztschr. analyt. Chem. **108**, 268 (1937).

Geilmann, W. und *Wrigge, Fr. W.* (Inst. f. anorg. Chem. der Techn. Hochschule, Hannover): Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 12. Über einige Krystallreaktionen des Rheniumtrichlorids und der Rheniumchlorwasserstoffsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **231**, 66 (1937).

Jantsch, Prof. Dr. *G.* (Vorst. d. Inst. f. allg. u. anorg. Technol. u. analyt. Chem. d. Techn. u. Montanist. Hochsch. Graz-Leoben, Graz): Über elektrometrische Bestimmungsmethoden der seltenen Erden. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 77 (1937).

Juza, Priv.-Doz. Dr. *R.* und *Langheim*, Dipl.-Ing. *R.* (Inst. f. anorg. Chem. d. Techn. Hochsch. Danzig-Langfuhr): Colorimetrie mit kolloiden Lösungen. Angew. Chem. **50**, 255 (1937).

Kocsis, E. A. und *Gelei, G.* (Inst. f. allg. anorg. Chem. d. Univ. Szeged, Ungarn): Nachweis von Mercuro-, Mercuri- und Silber-Ionen durch Tüpfelreaktionen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **232**, 202 (1937).

Konstantinova-Schlesinger, M. (Inst. de physique, Académie des Sciences de L'URSS, Moskau): Dosage de l'ozone atmosphérique à l'altitude de 9620 m, effectué par un procédé fluorométrique. Doklady **14**, 187 (1937). Kurze Angabe.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Blacet, Fr. E., Young, W. G. und *Roof, J. G.* (Chem. Dept. of the Univ. of Calif., Los Angeles): Studies of absorption spectra. I. Crotonaldehyde and acrolein. Journ. amer. chem. Soc. **59**, 608 (1937).

Caglioti, V. und *Sartori, G.* (Rom, Istit. chim. della R. Università): Studio polarografico dei complessi titano-tartarici. Gazz. chim. Ital. **66**, 741 (1936).

Erbacher, O. (K. W. I. f. Chemie, Chem.-radioakt. Abt., Berlin-Dahlem): Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Metalle. Ztschr. physikal. Chem., A., **178**, 15 (1936).

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Erbacher, O. (ebenda): Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung. Ztschr. physikal. Chem., A. **178**, 43 (1936).

Forbes, G. S. und *Nelson, A. F.* (Chem. Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): Photoiodination of the butenes, propylene and ethylene at low temperatures. Preparation and photolysis of the 1,2-diiodobutane. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 693 (1937).

Fritz, H. (Wien): Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. Mikrochemie **22**, 34 (1937).

Gicklhorn, J. (Prag): Über eine einfache Mikromethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten und festen Körpern. (Neue Erfahrungen über die Grenzen und Fehler der Auswertbarkeit.) Mikrochemie **22**, 1 (1937).

Goodeve, Ch. F. und *Richardson Fr. D.* (Sir William Ramsay Labor-ies of Inorganic and Physical Chemistry, Univ. Coll., London): Dichlorine hexoxide. Journ. chem. Soc. London **1937**, 294. Enthält zum Teil mikrochemische und mikrophysikalische Methoden.

Gopal Lal Maheshwari und *Jha, J. B.* (Chem. Lab-ies, Agra Coll., Agra, Indien): Potentiometric estimation of lead with sulphide solutions. Journ. Indian Chem. Soc. **14**, 42 (1937).

Goy, Prof. Dr. *S.* (Untersuchungsamt der Landesbauernschaft, Königsberg, Preußen): Über ein außerordentlich einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kalium auf photometrischem Wege. Angew. Chem. **50**, 301 (1937).

Herrmann G. (Dipl.-Arbeit Techn. Hochsch. Berlin): Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von BaO. Ztschr. physikal. Chem. B **35**, 298 (1937).

Hölemann, P. und *Clusius, K.* (Physik.-chem. Inst. d. Univ. München): Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Flüssigkeiten. I. Die Elektrolyse der Deuteroessigsäure. Ztschr. physikal. Chem. B **35**, 261 (1937).

Immig, H. und *Jander, G.* (Chem. Inst. d. Univ. Greifswald): Über die Anwendbarkeit konduktometrischer Verfahren mit visueller Beobachtung bei mikrochemischen Untersuchungen. Die Titration äußerst kleiner Mengen von Blei, Cadmium, Kupfer, Silber und Wismut mittels Schwefelwasserstoff. Ztschr. Elektrochem. **43**, 207 (1937).

Jander, G. und *Immig, H.* (ebenda): Dasselbe. — Die Titration äußerst kleiner Mengen von Chlorionen mittels Silbernitrat. Ztschr. Elektrochem. **43**, 211 (1937).

Jander, G. und *Immig, H.* (ebenda): Dasselbe. — Die Titration kleiner Mengen von Silbersalzen neben großen Mengen von Bleisalzen mittels Natriumchloridlösung. Ztschr. Elektrochem. **43**, 214 (1937).

Isensee, H. (Lab. der Osram-Werke, Berlin): Über die Bestimmung von Sauerstoff beim Aktivieren von Erdalkalioxydkathoden. Ztschr. physikal. Chem. B **35**, 309 (1937).

Jolibois, P. und *Bossuet, R.* (vorgelegt von *Lebeau, P.*): Sur l'analyse quantitative des solutions métalliques au moyen du spectrographe. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1189 (1937).

Karczewski, K. (Pracownia Chemiczna Gimn. im. Sułkowskich, Rydzyn): Napięcia elektryczne na granicu dwu ciękłych faz. VI. (Sur les tensions électriques de deux phases liquides. VI.) Roczniki Chemji **17**, 9 (1937). Messungen zum Teil von Mikrogrößenordnung.

Karczewski, K. (Pracownia Chemiczna Gimn. im. Sułkowskich, Rydzyn, Polen): Napięcia elektryczne na granicu dwu ciękłych faz. VII. Sur les tensions électriques dans la zône de contact de deux phases liquides VII. Roczniki Chemji **17**, 61 (1937). Zum Teil in sehr verdünnten Lösungen.

Kortüm, G., Dr.-Ing. habil. (Physik.-chem. Abt. des Chem. Inst. d. Univ. Tübingen): Lichtelektrische Spektrophotometrie. Angew. Chem. **50**, 193 (1937). Übersicht.

Koschara, Dr. habil. *W.* (Physiol.-chem. Inst. d. Univ., Tübingen): Die *Tswett*sche Adsorptionsanalyse. (Chromatographische Analyse.) Chem.-Ztg. **61**, 185 (1937). Übersicht.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Bretschneider, Dr. *H.* und *Burger*, Dr. *G.* (II. Chem. Lab. d. Univ. Wien): Über eine Apparatur zur Mikrohydrierung auf volumetrischem Wege. Die chem. Fabrik **10**, 124 (1937).

Chang Kong Chuang, Yü-Lin Tien und *Yao-Tseng Huang* (National Reearch Inst. of Chemistry, Acad. Sinica, Shanghai): Synthetische Studien in der Sterin- und Sexualhormongruppe, I. Mitt.: Synthese eines 10-Oxy-3-oxo-hexahydro-chrysens und seines Methyläthers. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 858 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Cunningham, B., *MacIntyre, Mary* und *Kirk, P. L.* (Divis. of Biochemistry, Univ. Calif. Med. School, Berkeley, Calif.): The microscopy of the amino acids and their compounds. III. Copper salts. Mikrochemie **21**, 245 (1937).

Dubský, J. V., *Langer, A.* und *Wagner, E.* (Inst. f. anal. Chem. d. naturw. Fak. der Masaryk-Univ., Brno): Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen. Mikrochemie **22**, 108 (1937).

Fischer, H. und *Lautsch, W.* (Org. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch. München): Über Dioxy-chlorine und Dioxy-phorbide. Zum Teil mikropräparativ. Ann. Chem. **528**, 247 (1937).

Friedrich, A. und *Mandl, F.* (Med.-chem. Inst., Univ. Wien): Mikro-*Carius*-Schwefelbestimmung auf maßanalytischem Wege. Mikrochemie **22**, 14 (1937).

Gautier, J. A. (Keine Ortsangabe): Déshalogénation des molécules organiques iodées par hydrogénation en milieu alcalin; détermination simple de petites quantités d'iode organique. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 219 (1937). Halbmikromethode.

---

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Glazebrook, H. H. und *Pearson, Th. G.* (Imp. Coll., London, S. W. 7): Free radicals and atoms in primary photochemical processes. The dissociation of aliphatic ketones: The acetyl radical. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 567. Enthält eine mikrokolorimetrische Diacetylbestimmung.

Haworth, W. N., Hirst, E. L. und *Jones, J. K. N.* (Univ. of Birmingham, Edgbaston, Engl.): Gluco-ascorbic acid. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 549. Halbmikropräparative Angaben.

Izmailskij, V. A. und *Stavrovskaja, V. J.* (keine Ortsangabe): Über die eigenartige Wuchsform einiger Abkömmlinge des 1-Amino-2-methyl-4-benzoylamino-5-methoxybenzols. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. f. allg. Chem. (7) **69**, 80 (1937). Enthält eine Tafel mit Mikrokrystallphotos.

Kimball, R. H., Wittenburg, H. H. und *MacFadyen, D. E.* (Univ. of New Hampshire, Durham, N. H.): An improved semi-micro and micro-*Carius* determination. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 48 (1937).

Koller, G. und *Russ, H.* (II. chem. Univ. Inst. d. Univ. Wien): Über die Konstitution der Solorinsäure. Monatsh. Chem. **70**, 54 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Kuhn, R. und *Ströbele, R.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chem.): Synthese von Flavin-glucosiden. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 747 (1937). Zum Teil mit Halbmikromengen.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Adler, E., Calvet, F., Euler, H. v. und *Günther, G.* (Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.): Phosphorylierung und Oxydoreduktion beim Glucoseabbau im Gehirn. Naturwiss. **25**, 283 (1937).

Arnow, L. E. (Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minneapolis, Minn.): Colorimetric determination of the components of 3,4-Dihydroxyphenylalanine-tyrosine mixtures. Journ. biol. Chemistry **118**, 531 (1937).

Barkan, G. und *Schales, O.* (Pharmakolog. Inst. d. Univ. Tartu (Dorpat), Estland): Ein wasserlösliches Hämin aus Blut. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 181 (1937). Ein Mikrodarstellungsversuch.

Bauer, E. und *Ziegler, F.* (Physiol. Inst. der I. G. Farbenindustrie A. G. in Wuppertal-Elberfeld): Zur Bestimmung der Milchsäure in Gegenwart von Methylglyoxal. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 1 (1937).

Becker, E. (Inst. f. organ. Chem. der Techn. Hochsch. Darmstadt): Das Fehlen der Pterine in den Exkrementen pterinführender Insekten. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 177 (1937). Zum Teil mikrochemisch.

Bentley, G. T. und *Kirk, P. L.* (Divis. of Biochemistry, Univ. of Calif. Med. School, Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. VI. Total nitrogen by diffusion. Mikrochemie **21**, 260 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical. Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Bergmann, M. und *Fruton, J. S.* (Lab-ies of the Rockefeller Inst. for Med. Research, New York): On proteolytic enzymes. XIII. Synthetic substrates for chymotrypsin. Journ. biol. Chemistry **118**, 405 (1937). Enzymatische Versuche in Mikrokonzentrationen.

Bezssonoff, N. und *Woloszyn, Mélanie* (vorgelegt von *M. Javillier*): La dualité des formes oxydées et la polarisation de la vitamine C mises en évidence par ses deux réactions réversibles avec l'acide phosphomolybdique. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 819 (1937). Im Mikrobereich. Angabe von Erfassungsgrenzen.

Böhm, F. (mit *Grüner, G.* und *Böhm, E.*) (Lab. der Lungenheilstätte der Allg. Pensionsanstalt, Nový Smokovec, ČSR.): Studien über die Biochemie der Indolkörperausscheidung und die Indikanentstehung. Biochem. Ztschr. **290**, 137 (1937). Enthält eine Mikromethode.

Boyland, E., Boyland, Margaret Esther und *Greville, D. G.* (Research Inst. of the Royal Cancer Hosp. (Free) London, and the Courtauld Inst. of Biochemistry, The Middlesex Hosp., London): Studies in tissue metabolism X. The effect of cozymase on glycolysis in tumour extracts. Biochemical Journ. **31**, 461 (1937).

Brdička, R. (Prag) und *Tropp, C.* (Med. u. Nervenklinik, Würzburg): Polarographische Untersuchungen über Blutfarbstoffe und ihre Derivate. I. Mitt. Die Aktivierung von Wasserstoffperoxyd durch Hämoglobin und Hämatin. Biochem. Ztschr. **289**, 301 (1937).

Califano, L. (Inst. f. allg. Pathol. der Kgl. Univ. B. Mussolini in Bari, Italien): Über Fettsäureoxydation bei der Fettleber. Biochem. Ztschr. **289**, 354 (1937).

Caujolle, F. (keine Ortsangabe): L'élimination biliaire du nickel. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 342 (1937).

Chevallier, A. und *Choron, Yvonne* (Lab. de physique de la Fac. de médecine, Marseille): Sur une méthode spectrophtométrique de dosage de l'acide ascorbique dans le sang. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 743 (1937).

Chevallier, A. und *Choron, Yvonne* (Soc. chim. de France — Section de Marseille; Vortrag): Recherches sur le spectre d'absorption de l'acide ascorbique. Bull. Soc. Chim. France (**5**), **4**, 610 (1937).

Cholak, J. (Kettering Lab. of applied physiology, Univ. of Cincinnati, Cincinnati, O.): Spectrographic analysis of biological material. II. Bismuth. Ind. engin. Chem. Analytical Ed. **9**, 26 (1937).

Corcoran, A. C. und *Rabinovitch, I. M.* (Dept. of Metabolism, The Montreal General Hosp., Montreal, Canada): A study of the blood lipoids and blood protein in Canadian eastern arctic Eskimos. Biochemical Journ. **31**, 343 (1937). Modifikationen der Probensammlung und Extraktion.

Courtois, J. (Lab. de Chim. biol. de la Fac. de Pharm. de Paris): Hydrolyse comparée des acides α- et β-glycérophosphoriques par diverses phosphatases végétales. III. Action des arséniates et des fluorures sur la taka-diastase. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 303 (1937).

Courtois, J. und *Denis, P.* (Travail du Lab. de Chimie biologique de la Fac. de Pharmacie de Paris): Action de la taka-diastase sur les monoesters phosphoriques des alcools *n*-propylique et isopropylique. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 496 (1937).

Courty, Ch. (Lab. de Chim. biol. de la Fac. des Sciences, Paris): Le microdosage magnétique du fer et son application à la biologie. Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 311 (1937).

Cristol, P., Hédon, L., Loubatières, A. und *Monnier, P.* (Laboratoires de physiol. et de chimie biol. de la Faculté de médecine de Montpellier): Méthode permettant d'étudier parallèlement les variations de la teneur en glycogène et en lipides du foie par de multiples prélèvements chez un même chien. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 637 (1937).

Devine, J. (Dept. of Physiology, The Univ. Manchester): Observations on the chemical determination of adrenaline. Biochemical. Journ. **31**, 545 (1937).

Doering, H. (Univ.-Kinderklinik Freiburg i. B.): Betrachtung zu *Hilmar Wilmanns'* Arbeit: „Zur Methodik der Mikrojodbestimmung in biologischem Material." Biochem. Ztschr. **290**, 272 (1937).

Duval, Raymonde und *Le Goff, J. M.* (vorgelegt von *Urbain, G.*): Recherche de petites quantités de cobalt dans l'urine humaine. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 817 (1937).

Elsner, H., Broser, W. und *Bürgel, E.* (IV. Med. Univ.-Klinik am Robert-Koch-Krankenhaus, Berlin): Über das Vorkommen von hochwirksamen, die Blutgerinnung hemmenden Stoffen in Rotalgen. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 244 (1937).

Ettori, J. und *Grangaud, R.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. de méd., Alger): Phénomènes d'autoxydation et de catalyse inorganique dans les conditions d'activité de l'oxydase ascorbique. Compt. rend. Soc. Biologie **124**, 557 (1937).

Euler, H. v. und *Schlenk, F.* (Biochem. Inst. d. Univ, Stockholm): Co-Zymase. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 64 (1937). Enthält halbmikro- bis mikropräparative und mikroanalytische Angaben.

Euler, H. v., Adler, E, und *Günther, G.* (Biochem. Inst. d. Univ. Stockholm): Vergleichende Studien über Dehydrasesysteme im Muskel und *Jensen*-Sarkom der Ratte. Biochem. Ztschr. **247**, 65 (1937).

Fischer, H. und *Müller, A.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch., München): Synthese einer Tetramethyl-porphin-tetraessigsäure. Ein Beitrag zum Konstitutionsproblem des Uroporphyrins. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 31 (1937). Enthält 2 mikropräparative Angaben.

Flaschenträger, B. und *Bernhard, K.* (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Zürich): Über das Vorkommen der Furandicarbonsäure (2,5) (= Dehydroschleimsäure) im Harn. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 124 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Froman, J. (Physiol. Inst. [Hallerianum] der Univ. Bern): Eine neue spektrophotometrische Methode zur Untersuchung der Permeabilität und ihre Anwendung auf den hyperthyreotischen Zustand. Biochem. Ztschr. **290**, 241 (1937).

Fujita, A. und *Ebihara, Ts.* (Biochem. Labor. des Kitasato-Inst., Tokio): Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmungsmethoden der Ascorbinsäure. Biochem. Ztschr. **290**, 172 (1937).

Fujita, A. und *Ebihara, Ts.* (ebenda): Kolorimetrische Bestimmung von Vitamin C mittels Phospho-18-wolframsäure. I. Mitt.: Bestimmung der reduzierten Form von Vitamin C. Biochem. Ztschr. **290**, 182 (1937).

Fujita, A. und *Ebihara, Ts.* (ebenda): Dasselbe. II. Mitt.: Bestimmung von Gesamt-Vitamin C. Biochem. Ztschr. **290**, 192 (1937).

Fujita, A. und *Ebihara, Ts.* (ebenda): Über die Verteilung des Vitamin C in tierischen und pflanzlichen Geweben. I. Biochem. Ztschr. **290**, 200 (1937).

Gale, E. F. (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): The determination of galactose by the method of *Hagedorn* and *Jensen*. Biochemical Journ. **31**, 234 (1937).

Ghosh, B. N. und *De, S. S.* (Univ. Coll. of Sci. a. Technol., Calcutta): The enzymes in snake venom. Part II. Their action on native proteins, on peptone and on the activity of trypsin. Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 627 (1936).

Gillam, A. E. und *Mohammed Shafik El Ridi* (Chem. Dept., Victoria Univ., Manchester): The carotene of milk fat (butter). Biochemical Journ. **31**, 251 (1937). Halbmikro- bis mikropräparativ. Chromatographie.

Glick, D. (Carlsberg Lab., Kopenhagen): Properties of cholin esterase in human. serum. Biochem. Journ. **31**, 521 (1937).

Gourévitch, A. (keine Ortsangabe): Sur le dosage de la flavine; la flavine chez les invertebrés. Bull. Soc. chim. Biol. **19**, 125 (1937).

Gourévitch, A. (keine Ortsangabe): La distribution de la flavine dans les tissus des mammifères en relation avec leur respiration résiduelle en présence des cyanures. Bull. Soc. chim. biol. **19**, 527 (1937).

Helferich, B. und *Grünler, S.* (Chem. Lab. d. Univ. Leipzig): Die p-Toluolsulfo-ester des Vanillin-β-d-glucosids und ihre Spaltbarkeit durch Süßmandel-emulsin. Emulsin XXVIII. Journ. prakt. Chem. N. F. **148**, 107 (1937). Enthält eine fermentative Spaltung mit Halbmikro-Substratmenge.

Hellström, H. (Biochem. Inst. d. Univ., Stockholm): Zum Mechanismus der Hydrosulfitreduktion der Co-Zymase. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 155 (1937).

Hewitt, L. F. (Belmont Lab-ies (London County Council), Sutton, Surrey): Separation of serum albumin into two fractions. II. Observations on the nature of the glycoprotein fraction. Biochemical Journ. **31**, 360 (1937).

Hey, D. (Chem. Dept., Univ. of Manchester): Eloxanthin — a new carotenoid pigment from the pondweed *Elodea canadensis*. Biochemical Journ. **31**, 532 (1937).

Hinsberg, K. und *Kiese, M.* (Chem. Abt. des Pathol. Inst. und Pharmakol. Inst. der Univ. Berlin): Die Bestimmung kleiner Arsenmengen in biologischem Material. Biochem. Ztschr. **290**, 39 (1937).

Holtz, P. und *Triem, G.* (Greifswald, Pharmakol. Inst. d. Univ.) Ascorbinsäure und Histidase. Naturwiss. **25**, 251 (1937).

Johnson, S. W. und *Zilva, S. S.* (Division of Nutrition, Lister Inst., London): The oxydation of *l*-ascorbic acid by plant enzymes. Biochemical Journ. **31**, 438 (1937).

Johnson, R. E. und *Edwards, H. T.* (Fatigue Labor., Morgan Hall, Harvard Univ., Boston): Lactate and pyruvate in blood and urine after exercise. Journ. biol. Chemistry **118**, 427 (1937). Enthält eine Anwendung bekannter Methoden in neuer Anordnung.

Jonnard, R. (vorgelegt von *Portier, P.*): Susceptibilité magnétique du sérum sanguin normal et pathologique. Compt. rend Acad. Sciences. **204**, 1220 (1937).

Jorpes, E. und *Bergström, S.* (Chem. Dept. of the Caroline Inst. and the Insulin Lab. of the Vitrum Company, Stockholm): Heparin: A mucoitin polysulfuric acid. Journ. biol. Chemistry **118**, 447 (1937). Enthält Anwendung und Kritik bekannter Mikromethoden.

Jowett, M. und *Quastel, J. H.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): Effects of hydroxymalonate on the metabolism of brain. Biochemical Journ. **31**, 275 (1937).

Kamiya, S. (Dept. of Biochemistry, Tôhoku Imp. Univ.): The oxalic acid metabolism in some diseases. Jap. Journ. med. Sciences II. Biochemistry, III. 163 (1937).

Képinov, L. (vorgelegt von *Portier, P.*): Synergie de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire. Sur le mécanisme de l'action glycogénolytique de l'adrénaline. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 808 (1937). Enthält ein modifiziertes *Folin-Wu*-Verfahren für Glucosebestimmung.

Kirk, P. L. und *Bentley, G. T.* (Division of Biochemistry, Univ. of Calif. Med. School, Berkeley, Calif): Quantitative drop analysis. V. Determination of iron in simple and biological media. Mikrochemie **21**, 250 (1937).

Krebs, H. A. und *Johnson, W. A.* (Dept. of Pharmacology, Univ. of Sheffield): Metabolism. of ketonic acids in animal tissues. Biochemical Journ. **31**, 645 (1937).

Kraft, K. und *May, R.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. d. Wiss., München): Beiträge zur Biochemie des Fluors. Ztschr. physiol. Chem. **246**, 233 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Barkan, Prof. Dr. *G.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu, Estland): Vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des „leicht abspaltbaren" Bluteisens, besonders des Serum- bzw. Plasmaeisens. Klin. Wchschr. **16**, 300 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Bock, Prof. Dr. *K. A.* (Med. Univ. Klinik und Poliklinik in Tübingen): Der Cholesteringehalt beim Fasten. Dtsch. med. Wchschr. **65**, 466 (1937). Enthält die kurze Angabe einer neuen Mikromethode.

Brankamp, R. G., M. D. (Banning, Calif.): Urea and chlorides in human parotid saliva. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 677 (1937).

Chevallier, A. und *Choron, Yvonne* (Lab. de Physique de la Fac. de Méd. de Marseille): Sur une méthode spectrophotométrique de dosage de l'acide ascorbique dans les tissus. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 511 (1937).

Christiani, A., Dr. Freih. v. (Chem. Lab. d. Volkshochschule Wien XVI): Mikrochemische und mikrobiologische Probleme der Krebsforschung. Wien. Klin. Wchschr. **50**, 243 (1937).

Dombrowski, S., Dehryng, B. und *Stolzmann, Z.* (Lab. de Chim. physiol. de la Fac. de Méd. de l'Univ. de Poznań (Pologne): Sur les limites de précision dans la mesure de la constante d'excrétion urique (constante d'*Ambard*). Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 466 (1937). Enthält eine Mikro-Harnstoffbestimmungsmethode.

Görtz, S. (*Finsen*-Laboratorium und med. Abtlg. des *Finsen*-Instit., Kopenhagen): Änderungen und Erfahrungen bei Totalcholesterinbestimmung in 0,1 ccm Totalblut, Serum oder Plasma mit der Acetylchloridmethode. Biochem. Ztschr. **289**, 313 (1937).

Guillaumin, Ch.-O. (keine Ortsangabe): Le sodium globulaire du sang humain. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 441 (1937).

Ferrand, M. und *Policard, A. A.* (Pharmakognost. u. Botan. Labor. d. Med. u. Pharm. Fak., Lyon): Über die quantitative Bestimmung der reduzierten und der Gesamt-Ascorbinsäure im Urin. Klin. Wchschr. **16**, 347 (1937). Übersicht über die bestehenden Halbmikromethoden.

Higounet, H. (Lab. du Dr. *Letulle*, Paris): Influence des anticoagulants sur la répartition des ions Cl' entre le plasma et les hématies. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 53 (1937).

Jendrassik, L. und *Cleghorn, R. A.* (Med. Klinik der Univ. Pécs, Ungarn): Berichtigung und Nachtrag zu der Arbeit „Photometrische Bilirubinbestimmung". Biochem. Ztschr. **289**, 438 (1937).

Katzman, E. und *Jacobi, M.* (Lab-ies of the Beth-El Hosp., Brooklyn, N.-Y.): The determination of serum calcium by titration with ceric sulfate. Journ. biol. Chemistry **118**, 539 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Brüning, Prof. Dr. *A.* (Preuß. Landesanstalt f. Lebensm., Arzneimittel- und gerichtl. Chemie, Berlin): Zum Nachweis von Blut an der Schußwaffe und am Geschoß. Chem.-Ztg. **61**, 228 (1937).

Chatterdji, D. N., Ganguly, K. R. und *Faruqi, M. Z.* (Agra, Indien): Estimation of small quantities of arsenic in medicolegal cases. Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 751 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Glet, Dr. *E.* (Brandenburg. Landesfrauenklinik Berlin-Neukölln): Über den Verbleib des Kurznarcoticums „Eunarcon" im Organismus. Klin. Wchschr. **16**, 456 (1937). Mikrosublimation von Harn- und Blutextrakten; versch. Bromreaktionen in 20 ccm Blut.

Haun, Dr. *F.* (Landw. Vers.-Anst. Kassel-Harleshausen; Abt. f. Lebensmittel-Unters.): Giftwirkung und Nachweis von Metallphosphiden. Ztschr. Unters. Lebensmittel **72**, 307 (1936). 5—10 (20—30) g Ausgangsmaterial.

van Itallie, *L.* (Vortrag in der Soc. de chim. biologique, Paris): Les taches de sang. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 413 (1937).

Kofler, *L.* und *Müller*, *F. A.* (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck): Mikrochemische Unterscheidung von Alkaloiden auf Grund der Schmelztemperaturen ihrer Pikrate, Pikrolonate und Styphnate. Mikrochemie **22**, 43 (1937).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Analytical Methods Committee. Report of the subcommittee on dirt in milk (Soc. of Public Analysts and other Analytical Chemists). (*A. R. Tankard* und *C. J. H. Stock*). Analyst **62**, 287 (insb. 297—301) (1937).

Anderson, *E. B.*, M. Sc., F. I. G., *Herschdörfer*, *Z.*, Ph. D. und *Neave*, *F. K.*, B. S. A. (Vortrag von der Soc. of Public Analysts): The enzymes of milk. I. Some notes on *Kay* and *Graham*'s phosphatase test. Analyst **62**, 86 (1937).

Bilger, *F.*, *Halden*, *W.*, *Mayer-Pitsch*, *E.* und *Pestemer*, *M.* (Med.-chem. Inst. u. Inst. f. theor. u. physikal. Chem. der Univ. Graz): Zur Kenntnis des Fett- und Lipoidstoffwechsels der Hefen. (5. Mitt.) Quantitative Beziehungen bei der biologischen Ergosterin-Bildung. Monatsh. Chem. **70**, 259 (1937).

Braunsdorf, Dr. *K.* (Chem. Unters.-Anst. d. Stadt Magdeburg): Über den Phosphatidgehalt von Kakaopulver und Kakaofett und zur Frage der Bestimmung eines Zusatzes von Lecithin in Kakaowaren. Ztschr. Unters. Lebensmittel **75**, 38 (1937). Auswage halbmikrochemisch.

Dischendorfer, *O.* (Inst. f. org. Chem. u. org.-chem. Technol. der Techn. u. Montanist. Hochsch., Graz-Leoben): Über Vitamin C in Gladiolenblättern. Arch. Pharmaz. **275**, 242 (1937).

Edwards, *F. W.*, F. I. C., *Nanji*, *H. R.*, Ph. D., D. I. C., F. I. C., und *Hassan*, *M. K.*, M. Sc. (Analyt. Lab-ies, Royal Dental Hospital, Leicester Square, W. C. 2, London): The determination of benzoic acid. Analyst **62**, 172 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Edwards, F. W., F. I. C., *Nanji, H. R.*, Ph. D., usw. und *Hassan, M. K.*, M. Sc. (ebenda): The detection and determination of p-hydrobenzoic acid and its derivatives, with special reference to their distinction from salicylic and benzoic acid. Analyst **62**, 178 (1937). Mikromengen, aber meist mit Makromethoden bestimmt.

Emödi, G. und *Sárkány, E.* (Physiol. chem. Inst. der kön. ung. Univ., Budapest): Über die Kinetik der Hefeatmung. Biochem. Ztschr. **290**, 71 (1937).

Großfeld, Prof. Dr. *J.* (Preuß. Landesanstalt f. Lebensm., Arzneimittel- und gerichtl. Chemie, Berlin-Charlottenburg): Prüfung auf geringe Mengen Butterfett neben Kokosfett. Ztschr. Unters. Lebensmittel **72**, 434 (1936). Halbmikromethode.

Hamence, J. H., M. Sc., Ph. D., F. I. C. (Dr. *Dyer*'s Lab., 17 Great Tower St., London, E. C. 3): A scheme for the separation and the determination of metallic impurities in foodstuffs. Analyst **62**, 23 (1937).

Kautsky, H. (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg): Chlorophyllfluoreszenz und Kohlensäureassimilation. VI. Mitt. *Kautsky, H.* und *Marx, A.*: Photographische Registrierung und Auswertung der Fluoreszenzintensität-Zeitkurven grüner Blätter. Biochem. Ztschr. **290**, 248 (1937).

Kniphorst, L. C. E. und *Kruisheer, C. I.* (Lebensm.-Unters.-Amt, Enschede, Holland): Die Bestimmung von 2,3,-Butylenglykol, Acetylmethyl-carbinol und Diacetyl im Wein und anderen Gärungsprodukten. I. Entwicklung der Methodik. Ztschr. Unters. Lebensmittel **73**, 1 (1937). Auswagen z. Teil in Halbmikrogrößenordnung.

Krishna Swamy, P. R. und *Manjunath, B. L.* (Dept. of Chem., Central Coll., Bangalore, Indien): Chemical examination of the roots of *Aristolochia indica Linn.* Part III. Isolation of the alkaloid aristolochine. Journ. Indian Chem. Soc., **14**, 39 (1937). Mikro-Kristallbilder.

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Bayor, E. H. und *Kampf, L.* (Division of Analyzing and Testing, Borough of Queens, Long Island City, N. Y.): Preparation of vehicle films free of supporting foundation. Ind. engin. Chem. Analyt. Ed. **9**, 49 (1937).

Boekenoogen, H. A. (Koog aan de Zaan, Holland, Lab. der N. V. Oliefabrieken, T. Duyvis, Jz.): Zur Kenntnis der Ölfarbstoffe. Die Anwendung der Chromatographie in der Fettchemie. (Vorl. Mitt.) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 350 (1937).

Briner, E. und *Perrotet, E.* (Lab. de Chim. technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève): Méthode d'analyse de l'ozone, à l'état dilué, fondée sur l'action catalytique exercée par ce gaz dans l'oxydation des aldéhydes. Helv. chim. Acta **20**, 293 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. Chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Gangl, J. und *Waschkau, A.* (Bundesanst. f. Lebensm.-Unters., Wien): Zur mikrochemischen Trinkwasseruntersuchung. Mikrochemie **22**, 78 (1937).

Goldschmidt, Prof. Dr. *V. M.* (The seventh Hugo Müller lecture, Chem. Soc., 17. März 1937): The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. Journ. Chem. Soc. London **1937**, 655.

Hackl, O. (Chem. Lab. d. Geol. Bundesanstalt, Wien): Mikroprüfung von Silicaten auf Eisenoxydul und -oxyd. Mikrochemie **21**, 224 (1937).

Hawley, J. W., B. Sc., F. I. C., A. M. I. Chem. E., und *Wilson, W.*, F. I. C. (County Lab., Dumfries, Schottland): The determination of lead in water. Analyst **62**, 166 (1937).

Houghton, G. U., M. Sc., F. I. C. und *Pelly, R. G.*, F. I. C. (Lab. of the Southend Waterworks Company, Langford, Essex): A colorimetric method for the determination of traces of phenol in water. Analyst **62**, 117 (1937). Endbestimmung von Methode B ist halbmikroanalytisch.

Jander, W. und *Krieger, A.* (Frankfurt a. M., Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.): Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Metallen. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **232**, 57 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Badum, E., Dipl.-Ing. und *Leilich, K.* (Versuchsanst. der Felten & Guilleaume Act. Ges., Köln-Mülheim): Beiträge zur quant. Spektralanalyse. Angew. Chem. **50**, 279 (1937).

British Standard Specification for centrifuge tubes and sedimentation vessels for the determination of visible dirt in milk. (Brit. Standards Institution, Publications Dept., 28 Victoria St., London, S. W. 1.) Analyst **62**, 308 (1937).

Britzke, E. V. und *Hoffmann, E.* (Techn. Abt. der Akad. d. Wiss., Moskau): Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens. XXII. Eine einfache Methode zur Herstellung von kleinen Einwagen hygroskopischer Substanzen. Mikrochemie **22**, 121 (1937).

Dirken, M. N. J. und *Kraan, J. K.* (Physiol. Inst. d. Univ. Groningen, Holland): Über ein Mikrotonometer. Biochem. Ztschr. **290**, 269 (1937).

Francis, Lillias D., Ph. D. (New Haven, Conn.): Calibration of micropipettes and tubes simplified. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 718 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem. Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Societas Microchemica Č. S. R.

Vorsitzender: Prof. Dr. *J. V. Dubský*, Brünn, Kounicova 63.
Sekretär: Prof. Dr. *J. Heyrovský*, Prag II, Albertov 2030.

Auszüge der auf der Hauptversammlung der Societas Microchemica Č. S. R. in Brünn am 28. und 29. Mai 1937 gehaltenen Vorträge.

J. V. Dubský: „Gesetzmäßigkeiten eines systematischen Aufbaus der Atomgruppen in der analytischen Chemie."

Unter Berücksichtigung der salzbildenden und komplexbildenden Gruppen in organischen Verbindungen wurden für deren analytische Auswertung folgende Gesetzmäßigkeiten bzw. Forderungen aufgestellt:

1. Die gleichzeitige Gegenwart salzbildender und komplexbildender Atomgruppen (Acigruppen und Komplexgruppen). 2. Die Möglichkeit der Bildung 5- oder 6-gliedriger Ringe. 3. Das Erlangen einer geeigneten Koordination durch passende Kombination der Aci- und Zyklogruppen, um die geeignete Spezifität zu erzielen. 4. Geeignete Einordnung bzw. Eingliederung der beiden die Spezifität bedingenden Gruppen in entsprechende aliphatische, aromatische bzw. heterozyklische Verbindungen. 5. Geeignete Substitution, um die geringste Löslichkeit und den intensivsten Farbeffekt der sich bildenden inneren Komplexsalze bei gleichzeitiger Löslichkeit des Reagens zu erzielen. 6. Geeignete Erhöhung des Molekulargewichts, um die größte Empfindlichkeit zu erzielen. 7. Der Einfluß des Lösungs- bzw. Fällungsmilieus und der maskierenden Reagenzien.

E. Eigenberger: „Beitrag zur Mikrodichtebestimmung von Flüssigkeiten."

Auf dem Prinzip des Auftriebs beruhend, wurde ein Verfahren zur Ermittlung der Dichte leicht beweglicher Flüssigkeiten in geringen Substanzmengen entwickelt. Der Apparat hierfür, die Mikroauftriebswaage, und die Anwendungsmöglichkeiten wurden kurz besprochen.

A. F. Richter und *M. Bureš*: „Étude critique de la détermination de l'azote à l'égard des besoins cliniques."

En étudiant les méthodes du dosage de l'azote total nonprotéïque, les auteurs ont trouvé que les méthodes de défécation du sérum et du sang par l'acide trichloracétique — même dans une dilution finale de 1 : 41 — par l'acide tungstique, phosphotungstique, enfin par l'hydroxyde ferrique et par l'hydroxyde cuivrique sont équivalents à l'ultrafiltration faite à l'aide de cellophane. Voilà comme nous avons differencié les méthodes employées, d'après la quantité de la substance nécessaire pour l'analyse:

1⁰ les macrométhodes qui exigent, an moins, 5 ccm de sérum ou de sang (le macro-*Kjeldahl*, la méthode gazométrique dans l'appareil de *Foit*);

2⁰ les semimicrométhodes nécessitant 1 ccm pour l'analyse (le micro-*Kjeldahl*, détermination iodométrique, l'aëration de l'ammoniaque libérée dans une solution de 5‰ d'acide borique et, enfin, la colorimétrie directe à l'aide de la solution *Nessler* préparée selon la prescription de *Jendrassik* et *Cleghorn*);

3⁰ les microméthodes nécessitant 0,1—0,2 ccm de sang pour l'analyse. Le procédé de *Theorell* modifié par les auteurs donne des résultats tout à fait satisfaisants; par contre, le microdosage iodométrique de *Rappaport* et *Pistiner* donne des chiffres qui varient en proportion d'environ 20%.

On s'est rendu compte que les méthodes mentionnées ci-dessus sont en même temps simples, solides et faciles à exécuter.

K. Šilink und *R. Niederland*: „Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung des Cholesterins im Blutserum."

Die Verfasser beschäftigen sich mit Unregelmäßigkeiten der *Liebermann-Burchardt*schen Reaktion und betonen die Vorteile der sukzessiven Kolorimetrie einer und derselben Probe, mit deren Hilfe man den Kurvenverlauf, d. h. die Isotherme der *L.-B.*-Reaktion veranschaulichen kann. Durch ein genaues Studium dieser Isothermen konnten die Verfasser die Variationen der Reaktion rechnerisch ausschalten, sodaß die kolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Cholesterins im Blutserum konstante Resultate mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,75% gibt.

A. Langer: „Die Zusammensetzung der in der Mikroanalyse verwendeten Akridinkomplexe."

Durch Analyse wurde festgestellt, daß die von *A. Martini* [Mikrochem. 8, 143 (1930)] angegebenen Formeln für einige Rhodanatokomplexe mit Akridin, nicht zu Recht bestehen. Beim Kupfer entsteht statt $Cu(SCN)_2 \cdot [Akr.\ HSCN]_2$ die Verbindung $Cu(SCN) \cdot [Akr.\ HSCN]$; beim Eisen entsteht kein Diakridiniumpentarhodanid, sondern das Triakridiniumsalz des Hexarhodanids. Bei der Nickelverbindung mit o-Toluidin wurde statt der Formel $Ni(NH_3)_4(SCN)_2 \cdot [o\text{-}Tol.\ HSCN]_4$ die Zusammensetzung $[Ni(NH_3)_2(o\text{-}Tol.)_2](SCN)_2$ sichergestellt.

J. V. Dubský und *A. Langer*: „Die Reaktionen des Thiuramsulfids."

Beim Nachprüfen der Reaktionen des Thiuramsulfids [*Hlasiwetz* und *Kachler*, Ann. 166, 141 (1873)] wurde festgestellt, daß die entstehenden Verbindungen ihrem Aussehen und der Zusammensetzung nach mit den Verbindungen der Dithiokarbaminsäure identisch sind. Einzelne Farbreaktionen [*Gutzeit*, Helv. chim. Acta 12, 714 (1929)]; *W. Parri* [Chem. Ztrbl. 2190, II, (1924)], die der Dithiokarbaminsäure zugeschrieben werden, sind durch die gleichzeitige Anwesenheit der Trithiokohlensäure verursacht.

J. V. Dubský und *E. Nejezová*: „Reaktionen des Tetramethylthiuramdisulfids."

Die Verbindung $(CH_3)_2N—\underset{\underset{S}{|}}{C}—S—S—\underset{\underset{S}{|}}{C}—N(CH_3)_2$

weist keine Acigruppen auf und deshalb war vorauszusehen, daß ihre Reaktionen nur auf Addition beruhen. Additionsverbindungen wurden mit Cu-, Ni- und Co-Salzen hergestellt.

J. V. Dubský und *V. Šindelář*: „Mikronachweis der Rhodanessigsäure."

Die Rhodanessigsäure gibt mit Kupfersalzen eine charakteristische violettschwarze Reaktion. Das entstehende Salz ist ein Cupro-Cuprisalz der Thio-

glykolsäure, während *P. Klason* ein Cupro-Cuprosalz fand. Erfassungsgrenze: 2,5 mg Rhodanessigsäure; Grenzkonzentration: 1 : 20.

D. Reichinstein: „Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Säurecharakters eines Farbstoffes."

Ein saurer Farbstoff läßt sich dadurch von einem basischen Farbstoff unterscheiden, daß in zwei übereinander befindlichen, nicht mischbaren, geeigneten Flüssigkeiten (unten geschmolzener Harnstoff, oben geschmolzene Stearinsäure) der basische Farbstoff die Stearinsäure, der saure Farbstoff den Harnstoff verfärbt.

J. Knop: „Manganometrische Mikrotitration des Calciums."

Es wurde eine Mikrotitrationsmethode der manganometrischen Ca-Bestimmung durch Ausfällen in Form des Oxalats und Titration mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ unter Benützung der Mikrobürette und der Redox-Indikatoren Erioglaucin A, Eriogrün B und Cyanin B ausgearbeitet. Durch gegenseitige Kompensation der Fehler beim Ausfällen und Auswaschen des Oxalats war es möglich, etwa 1 mg Ca auf zirka 0,1% genau zu bestimmen. Die Methode hat sich noch in Gegenwart der zehnfachen Menge des Mg bewährt.

V. Majer: "The possibility of using the radioactive isotope of gold for microestimations."

The author indicates a method for the estimation of small quantities of gold. It is based on the kinetic exchange of the atoms and ions on a metallic surface. The radioactive isotope obtained artificially was used.

K. Komárek: „Ein neuer empfindlicher Nachweis des Kobalts."

Kobaltsalzlösungen geben mit Dimethylglyoxim in alkalischen Lösungen, wie bekannt, gelbe oder braune Komplexverbindungen, welche bei der polarographischen Elektrolyse sehr gute Sättigungsströme geben. Zink- und Ferrosalze stören.

J. Teisinger: „Der mikropolarographische Nachweis von Spuren einiger exogener Gifte im Blute."

Blei im Blute wird an Eiweißstoffe des Plasmas und der Erythrocyten gebunden. Durch Ansäuern mit HCl ist es möglich, diese Bindung zu lösen und das Blei polarographisch quantitativ zu bestimmen. (Normale Werte von Blei im Blute sind 0,030 bis 0,070 mg pro 100 ccm.) Nitrobenzol und aromatische Nitrokörper kann man im Blutserum direkt polarographisch bestimmen.

R. Brdička: "Microserological Diagnosis of Cancer by means of the Polarographic Method."

The presence of proteins containing sulphydryl or disulphidic groups in buffered cobalt salt solutions produces a characteristic "wave" in the current-voltage curve (obtained by electrolysis with the dropping mercury cathode). The height of this "wave" corresponds to the activity of these groups.

It has been found that the height of this characteristic "wave" caused by the denaturated proteins of the carcinomatic serum is always lower than the height of the wave produced by the proteins of the normal serum.

This fact has been successfully used for diagnostic purposes in 250 cases.

H. G. Rosenthal: „Polarographische Harnuntersuchungen."

Die oben beschriebene polarographische Proteinreaktion wurde mit Erfolg zur Bestimmung des Eiweißes und Cystins im Harn angewandt.

J. Heyrovský: „Ein neues Modell des Polarographen „Mikropolarograph"

ist wesentlich vereinfacht, so daß es sich auch von Laien leicht beherrschen läßt. Galvanometer, Beleuchtung, Reduktor, Potentiometer und Kamera sind alle in einem Kasten enthalten. Der Netzstrom wird auf 4 Volt transformiert und gleichgerichtet.

J. Kokta: „Die Silikat-Mikroanalyse."

Es wurde vom Autor eine Methode für die Silikat-Mikroanalyse ausgearbeitet. Diese Methode gestattet bei Einwaage von 10 bis 15 mg die ganze Silikatanalyse mit derselben Genauigkeit, wie bei der Makroanalyse auszuführen. Die vom Autor benützte Apparatur wird beschrieben.

R. Lang: „Zur Kenntnis von Zwischenstufenreaktionen und deren Anwendung in der Mikroanalyse."

1. Perjodat oxydiert Mn(III)-Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit zu Permanganat. Auf Zusatz kleiner Mengen von Fe(II)-Sulfat erfolgt diese Oxydation in nicht zu stark schwefelsaurer Lösung augenblicklich in einzelnen Induktionsstößen. Als koppelndes Zwischenglied, das diese Primärstöße auslöst, ist die Stufe Fe(IV) anzusehen. Die Reaktion ist geeignet zur Demonstration der verkehrten Welt der induzierten Reaktionen.

2. Den unbeständigen, mittleren Oxydationsstufen des Chroms, Cr(IV) und Cr(V), kommen nach der *Luther*schen Regel stärkere Oxydationswirkungen zu als der höheren Oxydationsstufe Cr(VI) und stärkere Reduktionswirkungen als der niedrigeren Oxydationsstufe Cr(III). Bei schwacher Azidität herrschen die Reduktionswirkungen, bei starker Azidität die Oxydationswirkungen der mittleren Stufen vor. Dementsprechend wird Ferroin (der o-Phenantrolin-Fe(II)-Komplex) durch $K_2Cr_2O_7 + As_2O_3$ in 2 n-schwefelsaurer Lösung oxydiert, Ferriin dagegen in 0,3 n-schwefelsaurer Lösung reduziert. Letztere Reaktion kann zu einem empfindlichen Nachweis von Chrom (bis 0,5 γ Cr in 10 ccm) verwendet werden, der auch in Gegenwart nicht zu großer Mengen von Vanadinsäure anwendbar ist. Versuche zur Auswertung der Oxydationswirkungen der mittleren Cr-Stufen für qualitative mikro- und makrochemische Nachweise sind im Gange.

Besprechungen.

Semi-Micro Qualitative Analysis. By *C. J. Engelder*, Professor of Analytical Chemistry, University of Pittsburgh, *T. H. Dunkelberger*, and *W. J. Schiller*. John Wiley and Sons, New York 265 p. London: Chapman and Hall. 1936, 13 sh./6d.

More than eight years ago the authors recognized the advantages of spot reactions and „drop" technique for instructional purposes in qualitative analysis. The results of their rich experience is given in this text. The authors deserve praise for not having sacrificed the fundamental theory, and classical reactions and separations at the expense of modern specific reactions. Thus, a student using this text will become acquainted with the principles of classical qualitative analysis and in addition may become familiar with many of the modern spot tests. The numerous references to the original literature will assist him in obtaining the proper appreciation of the various reactions described in detail or just mentioned.

Full credit is given to the work of other authors, particularly to *F. Feigl* (Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen) and to *van Nieuwenburg* and *Dulfer* (A Short Manual of Systematic Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions).

In the first 100 pages the classical fundamental principles of qualitative analysis are covered. In spite of the authors' appreciation of modern methods, their theoretical treatment is typically classical. Strong electrolytes (Tables 1 and 2, p. 14 and 15) are still considered from the *Arrhenius* viewpoint (incomplete dissociation).

It is deplorable that various errors occur in the theoretical part, e. g.. „All reactions are reversible to a certain extent" (p. 41); the ionization constants of arsenic acid (p. 51) are in error; the calculation of the solubility product of magnesium ammonium phosphate is wrong (p. 58). As in many other texts the solubility of the metal sulfides in water is taken equal to the square root of the solubility product, leading to entirely wrong figures. In the second and third parts the analytical grouping and the reactions of the cations and anions are discussed, and finally in part four systematic micro analysis is treated. The heading of this part might as well be identical with the title of the book „Semi-Micro Analysis" as 10 mg. samples are used.

The book certainly should be useful in the instruction of qualitative analysis from a practical viewpoint. *I. M. Kolthoff*-Minneapolis

Enzyme Chemistry. By Henry Tauber, Ph. D. New York: John Wiley and Sons, Inc. 243 S. London: Chapman and Hall. 1937.

Ein Gebiet wie die Enzymchemie, die trotz aller Fortschritte der letzten Jahre sich noch in vollem Fluß befindet und an deren Fundamenten noch lange Zeit wird gebaut werden müssen, in der Kürze des vorliegenden Buches

darzustellen, zwingt unter allen Umständen zu einer Beschränkung, deren Notwendigkeit der Autor selbst in dem Vorwort hervorhebt: „Es ist nicht möglich, alle Arbeiten der vergangenen Jahre zu berücksichtigen und es liegt auch nicht in der Absicht des Autors, das in früheren Monographien niedergelegte Material zu wiederholen. Es erscheint nutzbringender, die bedeutenderen neueren Ergebnisse zu bringen. Theoretische Überlegungen sind in dem Buch auf ein Minimum reduziert."

Diesem Plan folgend hat es der Autor verstanden, unter Verzicht auf weniger Wichtiges dem Leser ein weitgehend vollständiges Bild unserer heutigen Kenntnisse über Enzyme grundrißartig zu vermitteln. Besonders wichtig und den Wert des Buches bedeutend erhöhend erscheinen die den einzelnen Kapiteln beigegebenen ausführlichen Literaturangaben, die es dem Leser erlauben, sich eingehender als es der beschränkte Text ermöglicht, mit dem betreffenden Gegenstand vertraut zu machen. Diese Hinweise umfassen vor allem die neuere Literatur, die, wenn auch in den einzelnen Kapiteln nicht gleich vollständig, etwa bis Ende 1936 berücksichtigt ist.

Nach einer Einführung und kurzen allgemeinen Bemerkungen über theoretische Fragen der Enzymchemie folgt die Besprechung der einzelnen wichtigsten Fermenttypen. Nach den Esterasen werden am ausführlichsten die Proteasen besprochen, wobei besonders die Untersuchungen über die kristallisierten Proteinasen von Interesse sind. Es folgen die Kapitel über die Amidasen, Carbohydrasen, die Katalase und die oxydierenden Fermente. Ein eigener Abschnitt ist dem gelben Atmungsferment *Warburgs* gewidmet. Das Kapitel über den Zymasekomplex und die alkoholische Gärung ist leider heute schon wegen der Fortschritte gerade der letzten Jahre auf diesem Gebiet ergänzungsbedürftig. Zwei Abschnitte über die Carboanhydrase und die Luziferase beschließen das Buch, das allen an der modernen Enzymchemie Interessierten ein guter Wegweiser sein wird. *F. Wessely*-Wien.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.